

ANNALEN DER PHYSIK.

Herausgegeben von
P. G. GRES, L. W. GILBERT, A. C. FÖRSTER, C. v. S. WEISS.

VIERTHE FOLGE.

BAND 18. HEFT 1.

DES GANZEN WERKS 18. BAND 1. HEFT.

KURATORIUM:

P. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, R. WERNER.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND ANGELEITET VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT NEUER TAFEL.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ROSEPLATE 11.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden nur gegen Rückstellungen
Postweise und nur für Vorjahreshefte angenommen. Preis 10
M. (für 2 Bände) einschließlich Lieferung 10 M.*

Inhalt.

1. E. Malmström. Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie	413
2. A. Kalsbina. Über die Strahlung des Chlinsulfates	459
3. W. Matthies. Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod	473
4. W. v. Ignatowsky. Reflexion elektromagnetischer Wellen an einem Draht	493
5. M. Laue. Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien	523
6. Martin Gildemeister und Hans Strehl. Über den Geschwindigkeits- und Energieverlust von Geschossen in Wasser	557
7. Georg Wulff. Zur Geometrie der Doppelbrechung	579
8. W. Betz. Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten	599
9. W. Voege. Ein Beitrag zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen. (Hierzu Taf. IV.)	606
10. K. Prytz. Poröse Körper als Durchwege für Gase. Poröser Kontakt	617
11. August Schmauss. Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloides im elektrischen Strome	623
12. F. Hack. Das elektromagnetische Feld in der Umgebung eines gedämpften schwingenden linearen Oszillators	634
13. A. Einstein. Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?	639
14. Arthur Boltzmann. Bemerkungen zu Hrn. S. Valentiners Abhandlung: „Über den maximalen Wirkungsgrad umkehrbarer Kreisprozesse“	643

Manuskripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Berlin N.W. 7, Neue Wilhelmstr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwandten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuszeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschriften der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 18.

1. Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie; von R. Malmström.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, welches von so großer Bedeutung ist für die Beurteilung der Stärke schwach dissoziierter Säuren und Basen, nicht mehr für die stark dissoziierten Elektrolyte Gültigkeit besitzt, wenn man die Leitfähigkeit als Maß des Dissoziationsgrades benutzt, bemühte man sich zunächst eine empirische Formel zu finden, die den Gang der molekularen Leitfähigkeit der Salze wiedergibt.

Rudolphi fand zuerst¹⁾, daß die durch eine kleine Änderung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes entstandene Formel

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}} = k,$$

wo

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

v das Molekularvolumen und k eine Konstante, die Beobachtungen gut darstellt. Hierdurch stand aber die Formel in keiner Beziehung zu den Konzentrationen der Ionen und des nicht dissoziierten Salzes.

Um diesem Übelstand abzuhelpen, änderte van't Hoff²⁾ die Formel, indem er schrieb

$$\frac{c_i^2}{c_s^2} = k,$$

wo c_i die Ionenkonzentration, c_s diejenige des nicht dissoziierten Teiles, und zeigte, daß die neue Formel eine sogar bessere Übereinstimmung ergab, als die von Rudolphi.

1) M. Rudolphi, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. p. 385. 1895.

2) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 300. 1895.

Eine sehr anschauliche Deutung gab darauf Kohlrausch¹⁾ der van't Hoff'schen Formel, indem er sie in die Form

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{k}{c_2^{1/2}}$$

brachte, oder da $c_2^{-1/2}$ den mittleren Abstand r , der nicht dissoziierten Molekeln darstellt

$$\frac{c_1}{c_2} = k r.$$

Es folgen jetzt einige experimentelle Arbeiten, die sich die Aufgabe stellten, die Ursache der Abweichungen zu finden. Hans Euler kommt in zwei Arbeiten²⁾ zu dem Schluß, daß „die Annahme einer Änderung der dissoziierenden Kraft“ d. h. der Dielektrizitätskonstante „des Lösungsmittels durch den Salzgehalt die wahrscheinlichste Deutung der genannten Abweichungen zu sein scheint“.

In einer weiteren experimentellen Arbeit hat Arrhenius³⁾ untersucht, ob nicht die stark dissoziierten Elektrolyte einen ähnlichen Einfluß auf die schwach dissoziierten ausüben wie auf sich selbst, und findet, daß die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure durch die rein elektrische Einwirkung des Zusatzes fremder Ionen vergrößert wird und zwar proportional der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration.

Der erste, der das Problem vom thermodynamischen Standpunkt aus in Angriff nahm, war von Steinwehr. In einer kleinen Arbeit⁴⁾, wo er seine Theorie nur ganz kurz skizziert, sucht er eine Erklärung der Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz in der bei der Dissoziation durch Elektrostriktion verursachten Kontraktionsarbeit.

Kurz darauf erschien eine Arbeit von Jahn⁵⁾, wo er, ausgehend von einem von Planck gegebenen Ansatz⁶⁾ für eine verdünnte Lösung, zwischen deren Molekeln Wechselwirkungen stattfinden, die Formeln thermodynamisch ableitet. Dieselben

1) F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 662. 1895.

2) Hans Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 619; 29. p. 608. 1899.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. p. 197. 1899.

4) H. von Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochem. 7. p. 685. 1901.

5) H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 490. 1901.

6) M. Planck, Thermodynamik, p. 210 ff.

Formeln wurden dann von Nernst¹⁾ nach einer anschaulicheren Methode abgeleitet. Wir werden in dieser Arbeit zeigen, wie man noch auf einem dritten Wege zu diesen Formeln gelangen kann.

Schließlich stellte Liebenow²⁾ durch kinetische Betrachtungen, ausgehend von den elektrischen Kräften der Ionen, die er proportional der $\frac{2}{3}$ -Potenz der Ionenkonzentration setzt, das Verdünnungsgesetz

$$\frac{a^3}{(1-a)^3} = A + B \left(\frac{a}{v} \right)^{1/2}$$

auf, wo A und B Konstanten sinl.

Neue Ableitung der Formeln von Jahn und Nernst.

Wir betrachten eine Lösung, bestehend aus n_1 , n_2 und n_3 Grammolekel der gelösten Stoffe. Das Volumen der Lösung sei V . Es mögen nun Molekularkräfte wirksam sein, so daß die für verdünnte Lösungen geltenden Gasgesetze durch das van der Waalssche Gesetz ersetzt werden müssen. Die Lösung sei aber so verdünnt, daß die Volumkorrektur vernachlässigt werden kann. Die Konstante a der van der Waalsschen Gleichung ist nach van der Waals für eine Mischung von zwei Stoffen eine quadratische Funktion der Molekelzahlen. Dieses dürfen wir auf ein Gemisch von drei Stoffen erweitern. Unter dieser Annahme erhalten wir für die Lösung folgende Zustandsgleichung

$$p + \frac{n_1^2 a_{11} + n_2^2 a_{22} + n_3^2 a_{33} + 2 n_1 n_2 a_{12} + 2 n_1 n_3 a_{13} + 2 n_2 n_3 a_{23}}{V^2} \\ = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{V} R T.$$

p ist der osmotische Druck. Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist ohne weiteres verständlich.

Wir wollen jetzt einen Ausdruck für die freie Energie der gelösten Stoffe aufstellen. Es seien U die innere Energie und S die Entropie derselben. Für eine umkehrbare Veränderung, wobei nur Wärme zu- oder abgeführt wird und das Volumen durch Ausdehnung oder Zusammendrückung gegen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 487. 1901.

2) C. Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 933. 1902.

eine halbdurchlässige Wand sich ändert, lautet die Energiegleichung

$$dU = TdS - p dV,$$

oder wenn wir die freie Energie

$$F = U - TS$$

einführen

$$dF = -SdT - p dV.$$

Da dF ein vollständiges Differential, so erhält man

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Wählen wir V und T als unabhängige Variable, so wird die Energiegleichung

$$dU = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\partial S}{\partial V} dV - p dV.$$

Setzt man in dieser Gleichung den Wert von $\partial S / \partial V$ ein und beachtet, daß bei konstantem Volumen

$$dQ = TdS_v = C_v dT,$$

wo dQ die zugeführte Wärmemenge und C_v die spezifische Wärme der gelösten Stoffe bei konstantem Volumen, so erhält man

$$dU = C_v dT + T \frac{\partial p}{\partial T} dT - p dV.$$

Setzt man nun aus der Zustandsgleichung den Wert von p und

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = RT \frac{n_1 + n_2 + n_3}{V}$$

ein, so ergibt sich

$$dU = C_v dT + \frac{a_{11} n_1^2 + a_{22} n_2^2 + \dots}{V^2} dV$$

und

$$U = \int C_v dT - \frac{a_{11} n_1^2 + a_{22} n_2^2 + \dots}{V} + \text{konst.}$$

Die Konstante ist nur von den Molekelzahlen abhängig, wir können sie deshalb schreiben gleich

$$n_1 u_{1,0} + n_2 u_{2,0} + n_3 u_{3,0}.$$

Nehmen wir außerdem an, daß die spezifische Wärme gleich der Summe der spezifischen Wärmen der Bestandteile ist

$$C_v = n_1 c_{v_1} + n_2 c_{v_2} + n_3 c_{v_3},$$

so erhalten wir für die Energie folgenden Ausdruck

$$U = \sum_1^8 n_i \left(u_{0i} + \int c_{vi} dT \right) - a_{11} \frac{n_1^2}{V} - a_{22} \frac{n_2^2}{V} - \dots,$$

oder mit der Abkürzung

$$u_{1,0} + \int c_{v1} dT = u_1,$$

$$U = \sum n_i u_i - a_{11} \frac{n_1^2}{V} - a_{22} \frac{n_2^2}{V} - a_{33} \frac{n_3^2}{V} \\ - 2 a_{12} \frac{n_1 n_2}{V} - 2 a_{13} \frac{n_1 n_3}{V} - 2 a_{23} \frac{n_2 n_3}{V}. \quad 1)$$

Die Entropie berechnet sich aus der Formel

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \\ = \frac{\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + p dV}{T}.$$

Nun ist

$$\frac{\partial U}{\partial T} = n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2} + n_3 c_{v3}, \\ \frac{\partial U}{\partial V} + p = \frac{(n_1 + n_2 + n_3) RT}{V},$$

also

$$dS = n_1 c_{v1} \frac{dT}{T} + n_2 c_{v2} \frac{dT}{T} + n_3 c_{v3} \frac{dT}{T} \\ + n_1 R \frac{dV}{V} + n_2 R \frac{dV}{V} + n_3 R \frac{dV}{V},$$

oder da

$$V = n_1 v_1 = n_2 v_2 = n_3 v_3,$$

wo v_1 , v_2 und v_3 die Molekularvolumina sind.

$$dS = \sum n c_v \cdot \frac{dT}{T} + n_1 R \frac{dv_1}{v_1} + n_2 R \frac{dv_2}{v_2} + n_3 R \frac{dv_3}{v_3},$$

woraus

$$S = \int \frac{dT}{T} \sum n c_v + n_1 R \log v_1 + n_2 R \log v_2 + n_3 R \log v_3 + \text{konst.}$$

Die Konstante hängt wieder nur von den Molekelzahlen ab. Wir schreiben sie

$$n_1 s_{0,1} + n_2 s_{0,2} + n_3 s_{0,3}$$

1) Umgekehrt kann man aus dieser Formel für die Energie natürlich die van der Waalssche Gleichung (ohne Volumkorrektur) ableiten.

und kürzen ab

$$n_1 \left(s_{0,1} + \int c_{v,1} \frac{dT}{T} \right) = n_1 s_1.$$

Schließlich führen wir anstatt der Molekularvolumen ihre reziproken Werte, die Molekularkonzentrationen

$$v_1 = \frac{V}{n_1} = \frac{1}{c_1}$$

ein. Für die Entropie erhalten wir dann schließlich den Ausdruck

$$S = \sum n_i [s_i - R \log c_i].$$

Die freie Energie wird nun

$$F = U - TS = \sum n_i (u_i - T s_i + R T \log c_i) \\ - a_{11} \frac{n_1^2}{V} - a_{22} \frac{n_2^2}{V} - \dots,$$

oder, falls wir wieder zur Abkürzung schreiben

$$u_i - T s_i = f_i$$

$$F = n_1 f_1 + n_2 f_2 + n_3 f_3 + n_1 R T \log c_1 + n_2 R T \log c_2 + n_3 R T \log c_3 \\ - a_{11} \frac{n_1^2}{V} - a_{22} \frac{n_2^2}{V} - a_{33} \frac{n_3^2}{V} \\ - 2 a_{12} \frac{n_1 n_2}{V} - 2 a_{13} \frac{n_1 n_3}{V} - 2 a_{23} \frac{n_2 n_3}{V}.$$

Diesen Ausdruck wollen wir jetzt auf einen binären Elektrolyten anwenden. Hierbei wird wie bei jeder Theorie der Dissoziation die Annahme gemacht, daß die Gesetze einer Mischung nicht miteinander reagierender Bestandteile auf einen dissoziierten Körper anwendbar sind.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann, wenn Temperatur und Volumen konstant gehalten werden und infolgedessen n_1 , n_2 , n_3 die einzigen Veränderlichen sind,

$$\frac{\partial F}{\partial n_1} d n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} d n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} d n_3 = 0.$$

Es sei nun n_1 der nicht dissoziierte Teil, n_2 und n_3 die Ionen, dann ist

$$d n_1 : d n_2 : d n_3 = -1 : +1 : +1,$$

also

$$-\frac{dF}{dn_1} + \frac{dF}{dn_2} + \frac{dF}{dn_3} = 0.$$

Durch Ausführung der Differentiation ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} -f_1 - RT - RT \log c_1 + 2a_{11}c_1 + 2a_{12}c_2 + 2a_{13}c_3 \\ + f_2 + RT + RT \log c_2 - 2a_{22}c_2 - 2a_{12}c_1 - 2a_{23}c_3 \\ + f_3 + RT + RT \log c_3 + 2a_{33}c_3 - 2a_{13}c_1 - 2a_{23}c_2 \end{aligned} \right\} = 0,$$

oder

$$RT \log \frac{c_2 c_3}{c_1} - 2(a_{12} + a_{13} - a_{11})c_1 - 2(a_{22} + a_{33} - a_{12})c_2 - 2(a_{33} + a_{23} - a_{13})c_3 = f_1 - f_2 - f_3 - RT.$$

Bei der elektrolytischen Dissoziation ist $c_2 = c_3$, also

$$\begin{aligned} RT \log \frac{c_2^2}{c_1} - 2(a_{12} + a_{13} - a_{11})c_1 \\ - 2(a_{22} + a_{33} + 2a_{23} - a_{12} - a_{13})c_2 \\ = f_1 - f_2 - f_3 - RT. \end{aligned}$$

Um die Anzahl der Konstanten zu vermindern, kann man verschiedene Annahmen machen.

1. Zwischen den Molekeln des nicht dissoziierten Teiles, sowie zwischen diesen und den Ionen finden keine Wechselwirkungen statt. Dann sind

$$a_{11} = a_{12} = a_{13} = 0$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird

$$RT \log \frac{c_2^2}{c_1} - 2(a_{22} + a_{33} + 2a_{23})c_2 = f_1 - f_2 - f_3 - RT.$$

2. Es finden nur zwischen den Molekeln des nicht dissoziierten Teiles Wechselwirkungen statt:

$$a_{12} = a_{13} = a_{23} = a_{22} = a_{33} = 0,$$

$$RT \log \frac{c_2^2}{c_1} + 2a_{11}c_1 = f_1 - f_2 - f_3 - RT.$$

3. Nur zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Teil sind Wechselwirkungen vorhanden

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = a_{23} = 0,$$

$$RT \log \frac{c_2^2}{c_1} - 2(a_{12} + a_{13})c_1 + 2(a_{12} + a_{13})c_2$$

$$= RT \log \frac{c_2^2}{c_1} + 2(a_{12} + a_{13})(c_2 - c_1) = f_1 - f_2 - f_3 - RT.$$

Von diesen Annahmen kann man wohl ohne weiteres die zweite fallen lassen. Die dritte führt zu den Formeln von Jahn.

Versuch einer neuen Theorie.

Die bisherige Theorie der Dissoziation ist bei der Anwendung auf dissoziierte Gase, sowie auf die schwach dissoziierten Elektrolyte bestätigt worden. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß die Unmöglichkeit, diese Theorie auf stark dissoziierte Elektrolyte anzuwenden, ihren Grund darin hat, daß eben die Dissoziation eine elektrolytische ist, und daß die elektrische Energie der Ionen mit in Betracht gezogen werden muß.

Eine Vorstellung von der Größenordnung der elektrischen Energie kann man durch die Betrachtungen von Budde¹⁾ erhalten. Budde berechnet unter der Annahme, daß die Ionen geladene Kugeln sind und daß ein Grammolekel 10^{20} Molekel enthält, das Potential eines Wasserstoffatoms zu 10 Volt. Für andere Atome wird das Potential kleiner, nehmen wir also rund 1 Volt an. Ist nun eine Normallösung zu 50 Proz. dissoziiert, so enthält sie im Liter 10^{20} Ionen. Da in der Nähe eines positiven Ions sich negative Ionen befinden müssen, weil keine freie Elektrizität sich ansammeln kann, so ist der Spannungsabfall zwischen zwei benachbarten Ionen rund 2 Volt. Der Abstand ist aber

$$\left[\frac{1000 \text{ cm}^3}{10^{20}} \right]^{1/3} = 10^{-17/3} = \frac{1}{5 \cdot 10^5} \text{ cm}.$$

Der Spannungsabfall pro Zentimeter wird also

$$2 \cdot 5 \cdot 10^5 = 10^6 \text{ Volt}.$$

Wenn auch diese Berechnung keine genaue ist, so zeigt sie doch, daß die elektrische Energie keineswegs vernachlässigt werden darf. Es lohnt sich deshalb jedenfalls, die Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch Berücksichtigung der elektrischen Energie zu vervollständigen und die Resultate mit der Erfahrung zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke müssen wir wieder einen Ausdruck für die freie Energie eines dissoziierten Elektrolyten aufsuchen. Hierzu brauchen wir Formeln für die Energie und Entropie.

Wir betrachten wieder eine Lösung, die im Volumen $V n'$ nicht dissoziierte und $2n$ Ionen enthält. Um einen Ausdruck

1) Vgl. z. B. W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. 2. p. 592.

für die Energie zu finden, nehmen wir an, daß die elektrische Energie der Ladungen sich einfach zu der sonstigen Energie des gelösten Stoffs addiert. Die Energie wird dann

$$U = n' u_1 + n u_2 + n u_3 + E,$$

wenn E die elektrische Energie bezeichnet und u_1, u_2, u_3 die Eigenenergien der verschiedenen Molekelgattungen.

Die elektrische Energie besteht aus zwei Teilen: 1. der Eigenenergie der Ladungen, die einfach proportional der Anzahl der Ionen ist und somit in den u_2 und u_3 enthalten angesehen werden kann; 2. aus der gegenseitigen Energie der Ladungen oder der Energie des elektrischen Feldes, die von dem Abstände und der Anordnung der Ionen im Raume abhängt. Es gilt also diesen Teil der Energie als Funktion der Konzentration aufzustellen.

Die elektrische Energie einer Anzahl elektrischer Masspunkte ist

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\epsilon} \left\{ m_1 \left(\frac{m_2}{r_{12}} + \frac{m_3}{r_{13}} + \frac{m_4}{r_{14}} + \dots \right) \right. \\ & \quad + m_2 \left(\frac{m_1}{r_{21}} + \frac{m_3}{r_{23}} + \dots \right) \\ & \quad + \dots \\ & \quad \left. + m_n \left(\frac{m_1}{r_{1n}} + \frac{m_2}{r_{2n}} + \dots \right) \right\}, \end{aligned}$$

wo ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, m_1, m_2 etc. Ladungen (in unserem Falle sind alle gleich groß, positiv oder negativ, sie sind nur der Übersichtlichkeit halber numeriert), r_{12} etc. die gegenseitigen Abstände.

Vom Standpunkte der kinetischen Theorie können wir die Gesamtenergie der Ionen in ihre kinetische Energie und ihr gegenseitiges Potential zerlegen. Die kinetische Energie sei gleich ψ , die potentielle, die dem oben stehenden Ausdruck gleich ist, sei mit E bezeichnet. Wenn keine äußere Arbeit verrichtet wird, muß die Summe der beiden Energien konstant bleiben

$$E + \psi = \text{konst.}$$

Infolge der kinetischen Energie werden die Ionen über dem ganzen Volumen gleichmäßig verteilt und infolge der

gegenseitigen Kräfte muß die Verteilung eine solche sein, daß die potentielle Energie ein Minimum wird. Da sich die Ionen bewegen, bleibt dieser Minimalwert der potentiellen Energie nicht immer erhalten, sondern es findet fortwährend eine Verwandlung potentieller in kinetische Energie und umgekehrt statt. Nehmen wir jetzt noch an, daß die Ionen um die durch die Minimumsbedingung bestimmten Gleichgewichtslagen kleine Schwingungen ausführen (welches auch der Fall sein muß, wenn die wirkenden Kräfte groß sind), so kann man aus der angegebenen Formel die elektrische Energie als Funktion der Konzentration berechnen, wenn man die durch die Schwingungen bedingte Variation der elektrischen Energie in erster Annäherung vernachlässigt. In dem Ausdruck kommt jede Ladung vor multipliziert mit einer Reihe. Die Größe der Energie ist also erstens proportional der Anzahl der Ionen. Die Reihen enthalten weiter im Nenner die gegenseitigen Abstände. Da nun die Anordnung von der Konzentration unabhängig ist, so sind auch die Reihen für alle Konzentrationen dieselben, nur sind die Größen der Nenner verschieden und zwar proportional der dritten Wurzel aus dem Molekularvolumen, d. h. umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration, wobei natürlich die Konzentration als n/V definiert werden muß.

Die elektrische Energie ist also proportional $n \cdot (n/V)^{1/3}$

$$E = k \frac{n^{4/3}}{V^{1/3}}.$$

Die Proportionalitätskonstante enthält im Zähler m^2 und im Nenner die Dielektrizitätskonstante.

Wir können für die Energie des Feldes auch folgenden Ausdruck verwenden

$$E = \frac{e}{8\pi} \int \mathfrak{E}^2 dV,$$

wo \mathfrak{E} die Feldstärke und dV ein Volumenelement bedeutet. Die Integration soll über den ganzen Raum mit Ausnahme der Ionen erstreckt werden. In einem bestimmten Punkt ist nun die Feldstärke

$$\mathfrak{E} = \frac{m}{e} \sum \frac{1}{r^2},$$

wo Σ geometrische Summation andeuten soll, sie ist also dem Quadrat der Abstände umgekehrt proportional. Da diese Abstände wieder umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der Ionenkonzentration sind, so wird die Energie proportional

$$\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}.$$

Da außerdem der Verlauf der Kraftlinien sich in verschiedenen Teilen des Volumens wiederholen muß, so ist die Energie dem Volumen proportional, also im ganzen gleich

$$k \left(\frac{n}{V}\right)^{1/3} \cdot V.$$

Die Konstante enthält wieder im Zähler m^2 und im Nenner die Dielektrizitätskonstante.

Daß die Konstante für alle Konzentrationen denselben Wert haben muß, geht aus folgender Betrachtung hervor.

Wir denken uns zwei verschiedene Lösungen mit derselben Anzahl Ionen und von derselben Temperatur, aber von verschiedenen Volumen. Die kinetische Energie ist in beiden Fällen dieselbe und die potentielle ein Minimum. Kennt man nun für die eine Lösung die Konfiguration der Gleichgewichtslagen der Ionen, so ist sie auch für die andere Lösung bekannt und zwar muß sie in beiden Fällen dieselbe sein, nur ist der Abstand im Verhältnis der dritten Wurzel der Molekulare volumine vergrößert bez. verkleinert. Denn das Problem besteht im folgenden: Man soll eine Anzahl Massenpunkte so über ein gewisses Volumen gleichmäßig verteilen, daß eine Funktion ihrer gegenseitigen Abstände ein Minimum wird, wenn die Konzentration, d. h. der Abstand zweier benachbarter Punkte gegeben ist. Hat man diese Anordnung für einen Abstand r gefunden, so gilt sie unabhängig von der absoluten Größe von r und ist für alle Konzentrationen gegeben.

Bei diesen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die in den Ausdrücken für die elektrische Energie vorkommenden Reihen konvergieren. Das muß auch der Fall sein. Denn sonst würde die in dem Ausdruck für die elektrische Energie vorkommende Konstante von der absoluten Menge der Lösung abhängig sein. Und die elektrische Energie der Volumeinheit,

die wir gleich $k(n/V)^{1/2}$ fanden, würde ebenfalls nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Menge der Lösung abhängen und man müßte bei der Mischung zweier Portionen derselben Lösung eine Wärmetönung erhalten. Dies ist aber nie beobachtet worden und wir können somit die Reihen als konvergent ansehen.

Dagegen ist es wenigstens fraglich, ob der gefundene Ausdrück noch gilt für Fälle, wo die Konzentration von Punkt zu Punkt variiert, z. B. bei der Diffusion von Elektrolyten. Das wäre nur der Fall, wenn die Reihen sehr schnell konvergieren.

Es liegt der Gedanke nahe, eine bestimmte Verteilung der Ionen anzunehmen und hieraus die Konstante k aus der nach anderer Berechnung gefundenen Zahl der Atome in einem Grammmolekel zu berechnen oder umgekehrt aus einem gefundenen Wert von k die Anzahl Ionen in einem Grammmolekel.

Eine vollkommene gleichmäßige Verteilung wäre z. B. die, daß man den ganzen Raum in Würfel einteilt und in die Ecken abwechselnd positive und negative Ionen anbringt. In einer Ebene würde dann folgende Verteilung zustande kommen:

+	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+
+	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+	-	+
+	-	+	-	+	-	+	-

In der folgenden parallelen Ebene findet dann Umkehrung aller Vorzeichen statt. Natürlich muß hierbei bewiesen werden, daß diese Verteilung die genannte Minimumsbedingung erfüllt. Ich habe versucht, für diese Anordnung die Rechnung durchzuführen, bin aber damit noch nicht fertig geworden.

Es ist noch hinzuzufügen, daß die elektrische Energie ein negatives Verzeichen bekommen muß, weil in der nächsten Nähe eines positiven Ions sich mehr negative als positive Ionen befinden müssen und hierdurch die negativen Glieder in den Reihen überwiegen. Oder anders ausgedrückt: da die Anziehung der ungleichnamigen über die Abstoßung der gleichnamigen Ionen überwiegen muß, so hat das Potential der Kräfte ein negatives Verzeichen.

Um einen vollständigen Ausdruck für die Energie der Ionen zu bekommen, müssen wir noch die Energie der Schwingungen, d. h. die magnetische Energie in Betracht ziehen. Diese wird aber, wie leicht einzusehen, gegen die elektrische Energie zu vernachlässigen sein. Denn die elektrische Anziehung zwischen zwei Massen m ist gleich

$$\frac{1}{s} \frac{m^2}{r^2}.$$

Bewegen sich die Massen parallel, in welchem Falle die elektrodynamische Anziehung am größten ist, so ist diese gleich

$$\frac{m^2}{r^2} \frac{v^2}{c^2},$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit. Da die Geschwindigkeit höchstens gleich derjenigen der Wasserstoffmolekeln sein kann, d. h. gleich 1874 oder rund 2000 m/sek, so wird

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{2000^2}{(3 \cdot 10^{10})^2} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-10}.$$

Wir erhalten also schließlich für die Energie des gelösten Elektrolyten folgenden Ausdruck:

$$U = n' u_1 + n u_2 + n u_3 - k \frac{n^{4/3}}{V^{1/3}}.$$

Die Entropie berechnet sich aus der Formel

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

wo p der osmotische Druck ist. Infolge der oben gemachten Annahme, daß die elektrische Energie sich über die sonstige Energie einfach superponiert, sind die u_1, u_2, u_3 wie bei den Gasen nur von der Temperatur abhängig und zwar

$$\frac{du}{dt} = c_v,$$

während die Abhängigkeit der Energie vom Volumen in dem Glied $-k(n^{4/3}/V^{1/3})$ steckt. Wählen wir also T und V als Veränderliche, so wird

$$dU = (n' c_{v1} + n c_{v2} + n c_{v3}) dT + \frac{1}{3} k \left(\frac{n}{V} \right)^{4/3} dV.$$

Um die bei Volumvergrößerung geleistete äußere Arbeit $p dV$ zu berechnen, müssen wir die Abhängigkeit des Druckes vom

Volumen, d. h. die Zustandsgleichung kennen. Da der Dissoziationsgrad sich mit dem Volumen verändert, und diese Abhängigkeit erst aus dem Ausdruck der freien Energie berechnet werden kann, muß jetzt die Annahme gemacht werden, daß das Gemisch aus nicht dissoziierten Molekeln und Ionen sich so verhält, als ob keine Reaktion zwischen ihnen stattfinden würde, d. h. daß die freie Energie oder die Entropie dieser Molekelgattungen denselben Wert hat, als wenn sie allein in der Lösung bei ihrem Partialdruck existieren könnten. Diese Annahme muß auch bei der gewöhnlichen Theorie der Dissoziation gemacht werden. Es geschieht zwar oft stillschweigend, indem der Ausdruck der freien Energie eines Gemisches nicht reagierender Bestandteile auf ein dissoziiertes Gas angewendet wird.

Wenn keine Ladungen vorhanden wären, würde die bei der Volumvergrößerung dV geleistete äußere Arbeit gleich

$$(n' + 2n)RT \frac{dV}{V}$$

sein. Hierzu addiert sich jetzt nach der Annahme der Superposition der elektrischen Energie die Arbeit der elektrischen Kräfte. Diese ist aber

$$-\frac{\partial E}{\partial V} dV = -\frac{1}{3}k \left(\frac{n}{V}\right)^{1/2} dV.$$

Die ganze Arbeit, die wir jetzt in die Form $p dV$ bringen, wird also

$$p dV = (n' + 2n) \frac{RT}{V} dV - \frac{1}{3}k \left(\frac{n}{V}\right)^{1/2} dV.$$

Die Zustandsgleichung lautet also

$$\left[p + \frac{1}{3}k \left(\frac{n}{V}\right)^{1/2} \right] V = (n' + 2n)RT.$$

Sie gilt natürlich nur bei konstantem Dissoziationsgrad. Für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten oder überhaupt für ein Gas, zwischen deren Molekeln Kräfte wirken, die ein Newtonsches Potential haben, wird die Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^{1/2}} \right) v = 2RT,$$

wo v das Molekularvolumen und a eine Konstante.

Diese Gleichung ist der van der Waalsschen Gleichung ganz analog, nur fehlt die Volumkorrektur, da wir nur verdünnte Lösungen betrachten, und anstatt der 2. Potenz steht hier die $\frac{1}{2}$ Potenz. Hierdurch wird auch der Unterschied zwischen der Jahn-Nernstschen Theorie und der hier abzuleitenden besonders klar. Die van der Waalssche Theorie macht über die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte nur die Annahme, daß sie den Massen, d. h. dem Quadrat der Dichte proportional sind. Wir haben wieder die Kräfte eingeführt, die zwischen elektrisch geladenen Ionen herrschen müssen und deshalb dürfte diese Theorie jedenfalls für die elektrolytische Dissoziation¹⁾ eher anwendbar sein als die von Jahn und Nernst, die ja mit der aus der van der Waalsschen Gleichung abgeleiteten formell übereinstimmt.

Nebenbei sei bemerkt, daß man die van der Waalssche Gleichung nach derselben Methode ableiten kann, wie die hier aufgestellte. Nimmt man nämlich an, daß zwischen den Molekeln eines Gases Kräfte umgekehrt proportional der 4. Potenz des Abstandes wirken, so ist das Potential dieser Kräfte umgekehrt proportional der 3. Potenz des Abstandes, d. h. proportional

$$\left[\left(\frac{n}{V}\right)^{1/2}\right]^3 = \frac{n}{V}$$

und außerdem proportional der Anzahl Molekeln, also im ganzen gleich

$$- a \frac{n^2}{V}.$$

Das negative Vorzeichen kommt hinzu, wenn die Kräfte anziehend sind. Bei der Ausdehnung des Gases wird dann die geleistete Arbeit

$$p dV = n R T \frac{dV}{V} - a \frac{n^2}{V^2} dV$$

und die Zustandsgleichung, wenn

$$\frac{V}{n} = v$$

gesetzt wird

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = R T,$$

d. h. die van der Waalssche ohne Volumkorrektur.

1) Ein anderes Gebiet, wo diese Theorie Verwendung finden dürfte, ist diejenige der Elektronentheorie der Metalle.

Bis jetzt haben wir nicht in Betracht gezogen, daß bei einer Veränderung des Volumens auch dadurch Arbeit geleistet wird, daß das Lösungsmittel sich kontrahiert bez. ausdehnt infolge der Elektrostriktion. Da wir hier die *elektrische* Arbeit berechnen, so wird die Elektrostriktion nur dadurch in Betracht gezogen, daß man die Veränderlichkeit der Dielektrizitätskonstante in Rechnung zieht. Denn die Arbeit der elektrischen Kräfte bei der Ausdehnung ist gleich der Abnahme der elektrischen Energie.

Schreiben wir also

$$k = \frac{k'}{\varepsilon},$$

so erhalten wir also für die elektrische Arbeit während der Ausdehnung dV

$$-\frac{\partial E}{\partial V} dV = -\frac{k'}{\varepsilon^2} \frac{n^{4/3}}{V^{1/3}} d\varepsilon - \frac{1}{3} \frac{k'}{\varepsilon} \frac{n^{4/3}}{V^{4/3}} dV.$$

Führt man die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Feldstärke, die proportional $(n/V)^{1/3}$ ist, ein, so erhält man

$$\frac{d\varepsilon}{dV} = \frac{d\varepsilon}{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}} \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}}{dV} = -\frac{2}{3} \frac{n^{1/3}}{V^{5/3}} \frac{d\varepsilon}{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}}.$$

Dies eingesetzt gibt für die elektrische Ausdehnungsarbeit

$$-\frac{1}{3} \frac{k'}{\varepsilon} \left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} dV + \frac{2}{3} \frac{k'}{\varepsilon^2} \left(\frac{n}{V}\right)^2 \frac{d\varepsilon}{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}} dV,$$

und die Zustandsgleichung wird für die Ionen

$$\left[p + \frac{1}{3} \frac{k'}{\varepsilon} \left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} - \frac{2}{3} \frac{k'}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}} \left(\frac{n}{V}\right)^2 \right] V = 2nRT.$$

In der Zustandsgleichung tritt also eine neue Funktion, nämlich

$$\frac{d\varepsilon}{d\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3}}$$

auf. Da diese vollkommen unbekannt ist, wollen wir zunächst bei der Annahme einer unveränderlichen Dielektrizitätskonstante bleiben. Würde sich diese Annahme als unrichtig erweisen, so sind die Formeln leicht zu erweitern.

Wir kehren jetzt zur Berechnung der Entropie zurück. Setzt man den oben gefundenen Wert für dU und den Wert für $p dV$ aus der Zustandsgleichung in die Entropiegleichung ein, so erhält man

$$1 dS = n' c_v dT + n c_{v_2} dT + n c_{v_3} dT + \frac{1}{3} k \frac{n'^{4/3}}{V} dV \\ + (n' + 2n) R T \frac{dV}{V} - \frac{1}{3} k \left(\frac{n}{V} \right)^{4/3} dV.$$

Das Glied der Energieveränderung, welches vom Volumen abhängt, hebt sich also gegen ein entsprechendes Glied der äußeren Arbeit. Dies war auch a priori klar, denn in der Gleichung

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

steht im Zähler die Zunahme der Energie vermehrt um die äußere Arbeit. Wenn nun zwischen den Molekeln konservative Kräfte wirken, so ist eben die Zunahme ihres Potentials gleich der negativen äußeren Arbeit der Molekularkräfte. Die lange Betrachtung war aber deshalb nicht überflüssig, weil sie uns die Zustandsgleichung gegeben hat.

Wir können nun direkt den oben bei der Besprechung der Jahn-Nernstschen Theorie gefundenen Ausdruck der Entropie (mit entsprechender Änderung der Bezeichnungen) hinschreiben

$$S = n' s_1 + n s_2 + n s_3 - n' R \log \frac{n'}{V} - 2 n R \log \frac{n}{V}$$

und für die freie Energie erhalten wir

$$F = n' f_1 + n f_2 + n f_3 + n' R T \log \frac{n'}{V} + 2 n R T \log \frac{n}{V} - k \frac{n'^{4/3}}{V^{1/3}}.$$

Führen wir jetzt den Dissoziationsgrad α ein und bezeichnen wir die Gesamtzahl der gelösten Salzmolekeln mit n , so kommt anstatt $n' n(1 - \alpha)$ und anstatt $n n\alpha$. Die Formel wird dann

$$F = n(1 - \alpha) f_1 + n\alpha f_2 + n\alpha f_3 + n(1 - \alpha) R T \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} \\ + 2 n\alpha R T \log \frac{n\alpha}{V} - k \frac{(n\alpha)^{4/3}}{V^{1/3}}.$$

Behandlung verschiedener Fälle.

Nachdem wir jetzt einen Ausdruck für die freie Energie des binären Elektrolyten gewonnen haben, ist es leicht, die gewöhnlich in Betracht kommenden speziellen Fälle zu behandeln.

Dissoziationsgleichgewicht. Ein in einem bestimmten Volumen Wasser aufgelöster Elektrolyt kann als ein System von konstantem Volumen betrachtet werden. Wird außerdem die Temperatur konstant gehalten, so ist die einzig mögliche Veränderung die einer Veränderung des Dissoziationsgrades. Die bei konstantem Volumen und Temperatur geltende Gleichgewichtsbedingung

$$dF = 0$$

wird also, da α die einzige Veränderliche

$$\frac{dF}{d\alpha} = 0.$$

Durch Differentiation des oben gefundenen Ausdruckes nach α ergibt sich aber

$$RT \log \frac{n\alpha^2}{(1-\alpha)^2} - \frac{4}{3} k \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2} = f_1 - f_2 - f_3 - RT,$$

oder wenn wir die Konzentration $c = n/V$ einführen

$$RT \log \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} - \frac{4}{3} k (c\alpha)^{1/2} = f_1 - f_2 - f_3 - RT.$$

Der Logarithmus der gewöhnlichen Dissoziationskonstante ist eine lineare Funktion der dritten Wurzel aus der Ionenkonzentration oder des reziproken Abstandes der Ionen.

Befindet sich in der Lösung noch ein zweiter Elektrolyt, so sind für alle vorkommenden Molekelgattungen solche Gleichungen aufzustellen. Haben die beiden Elektrolyte keine gemeinsame Ionen, so erhält man vier solche Gleichungen. Da sie transzendent sind, so ist die Lösung derselben nicht einfach. Jedenfalls sieht man aber schon, daß die rein elektrische Einwirkung des Zusatzes von fremden Ionen den Dissoziationsgrad vergrößern wird. Denn wenn wir die Dissoziationsgleichung so schreiben

$$\log \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} - k_1 (c\alpha)^{1/2} = k_2,$$

so besteht eben die rein elektrische Einwirkung darin, daß die gesamte Ionenkonzentration größer wird, d. h. das zweite Glied des linken Membrums wird größer und infolgedessen auch das erste, d. h. α nimmt zu. Hat man speziell einen schwach dissoziierten Elektrolyten, so wird angenähert nach dem Zusatz eines stark dissoziierten die Gleichung gelten:

$$\log D - k_1 c_1^{1/2} = k_2,$$

wo D die gewöhnliche Dissoziationskonstante und c_1 die Ionenkonzentration, d. h. die Konzentration der positiven oder negativen Ionen bedeutet. Nach dem Zusatz gilt die Gleichung

$$\log D' - k_1 (c_1' + c_2)^{1/2} = k_2,$$

wo D' die neue Dissoziationskonstante, c_1' die neue Konzentration der positiven Ionen des ersten Elektrolyten, c_2 die Ionenkonzentration des zweiten Elektrolyten bezeichnet. Durch Subtraktion erhält man

$$\log \frac{D'}{D} - k_1 [(c_1' + c_2)^{1/2} - c_1^{1/2}] = 0.$$

Schreibt man nun $D' = D + d$ und entwickelt den Logarithmus, so ergibt sich

$$\frac{d}{D} = k_1 [(c_1' + c_2)^{1/2} - c_1^{1/2}] = 0.$$

Ist c_2 sehr groß im Verhältnis zu c_1' und c_1 , so erhält man angenähert

$$\frac{d}{D} = k_1 c_2^{1/2}.$$

Die relative Veränderung der Dissoziationskonstante ist proportional der dritten Wurzel der zugesetzten Ionenmenge und die Formel gibt auch eine angenäherte Methode zur Berechnung von k . Arrhenius hat nun in der oben erwähnten Arbeit die Veränderung proportional der Quadratwurzel gefunden. Um unsere Formeln auf den Fall anzuwenden, müßte aber c_1 , c_1' und c_2 durch Lösung der genannten vier Gleichungen berechnet werden.

Elektromotorische Kraft von Konzentrationselementen. Es seien gegeben zwei gegeneinander geschaltete Elemente mit in bezug auf die Ionen umkehrbaren Elektroden. Der Stromkreis sei durch einen sehr großen Widerstand geschlossen.





Die einzige Veränderung, die im System vor sich gehen kann, ist dann die Überführung von Salz aus der einen Lösung in die andere, wobei äußere Arbeit geleistet wird und zwar ist die äußere elektrische Arbeit gleich $E \cdot dM$, wo E die elektromotorische Kraft der Kombination und dM die bei der Überführung von dn Molekeln durch die Leitung geflossene Elektrizitätsmenge. Als Gleichgewichtsbedingung gilt dann, daß die Veränderung (Abnahme) der freien Energie gleich der äußeren Arbeit sein muß. Sind F und F' die freien Energien der Salzlösungen, so erhalten wir also

$$-d(F + F') = E \cdot dM.$$

Die einzige Variable ist die Anzahl gelöster Salzmolekeln n und da in der einen Lösung n ebensoviel wächst wie sie in der anderen abnimmt, so erhalten wir

$$+ \frac{dF}{dn} - \frac{dF'}{dn} = E \frac{dM}{dn}.$$

Für F haben wir den Wert erhalten

$$F = n(1 - \alpha)f_1 + n\alpha f_2 + n\alpha f_3 + n(1 - \alpha)RT \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} \\ + 2n\alpha RT \log \frac{n\alpha}{V} - k \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2}.$$

Bei der Differentiation nach n hat man zu beachten, daß bei Veränderungen auch die Konzentration und infolgedessen α verändert wird. Es ergibt sich

$$\frac{dF}{dn} = (1 - \alpha)f_1 + \alpha f_2 + \alpha f_3 + (1 - \alpha)RT \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} \\ + (1 - \alpha)RT + 2\alpha RT \log \frac{n\alpha}{V} + 2\alpha RT - \frac{1}{2}k\alpha \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{-1/2} \\ + \frac{dF}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dn}.$$

Da das Dissoziationsgleichgewicht erhalten bleiben muß, ist $dF/d\alpha = 0$ und es bleibt übrig

$$\frac{dF}{dn} = f_1 + RT \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} + RT \\ - \alpha \left[f_1 - f_2 - f_3 + RT \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} + 2RT \log \frac{n\alpha}{V} - RT \right. \\ \left. + \frac{1}{2}k \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2} \right].$$

Das letzte Glied ist aus demselben Grunde gleich Null und wir erhalten

$$\frac{dF}{dn} = f_1 + RT \log c(1 - \alpha) + RT.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also

$$E \frac{dM}{dn} = RT \log \frac{c(1 - \alpha)}{c'(1 - \alpha')}.$$

dM/dn ist die bei der Überführung eines Grammmolekels durchgeflossene Elektrizitätsmenge, also gleich $2M_0$, wenn man mit M_0 die bei der Abscheidung eines Grammmolekels durchgeflossene Elektrizitätsmenge berechnet. Dieses eingesetzt ergibt

$$E = \frac{1}{2M_0} RT \log \frac{c(1 - \alpha)}{c'(1 - \alpha')}.$$

Die Nernstsche Formel ist also auch in diesem Falle gültig, wenn man sie auf das nicht dissoziierte Salz bezieht. Will man die elektromotorische Kraft durch die Ionenkonzentrationen ausdrücken, so hat man die gefundene Gleichung mit den für die beiden Lösungen geltenden Dissoziationsgleichungen zu kombinieren und bekommt

$$EM_0 = RT \log \frac{c\alpha}{c'\alpha'} - \frac{2}{3} k [(c\alpha)^{1/2} - (c'\alpha')^{1/2}].$$

Enthalten die beiden Elemente verschiedene Lösungsmittel, so wird die elektromotorische Kraft

$$E \cdot 2M_0 = f_1 - f_1' + RT \log \frac{c(1 - \alpha)}{c'(1 - \alpha')}$$

mit entsprechender Änderung, falls die Formel auf die Ionenkonzentration bezogen wird.

Gefrierpunktserniedrigung. Die Lösung eines Elektrolyten stehe in Berührung mit der festen Phase des Lösungsmittels. Die freie Energie der festen Phase sei

$$F' = n_0' f_0',$$

ihr Volumen gleich V' , dieselben Größen für die flüssige Phase sind V und

$$F = n_0 f_0 + n(1 - \alpha)f_1 + n(1 - \alpha)RT \log \frac{n(1 - \alpha)}{V} \\ + n\alpha f_2 + n\alpha f_3 + 2n\alpha RT \log \frac{n\alpha}{V} - k \frac{(n\alpha)^{1/2}}{V^{1/2}}.$$

Bei dem Übergang von Eis in Lösung oder umgekehrt wird das Volumen verändert und Arbeit gegen den äußeren Druck Π geleistet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$d[F + F' + \Pi V + \Pi V'] = 0.$$

Die unabhängige Variable ist n_0 , und da n_0 in der einen Phase ebensoviel zunimmt wie sie in der anderen Phase abnimmt, wird die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d}{dn_0}(F + \Pi V) = \frac{d}{dn_0}(F' + \Pi V').$$

Mit n_0 verändert sich V und auch α . Die Differentiation ergibt

$$\frac{dF'}{dn_0} = f'_0 + \Pi \frac{dV}{dn_0} = f'_0 + \Pi v',$$

wo v' das Molekularvolumen des Eises.

$$\frac{dF}{dn_0} = f_0 - RT \frac{n(1+\alpha)}{V} \frac{dV}{dn_0} + \frac{1}{2} k \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2} \frac{dV}{dn_0}.$$

Nehmen wir jetzt an, die Lösung sei so verdünnt, daß bei Zusatz von Lösungsmitteln das Volumen der Lösung sich nur um das Volumen des zugesetzten Lösungsmittels verändert, so ist $dV/dn_0 = v$ gleich Molekularvolumen und

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dn_0} = \frac{1}{n_0}.$$

Dieses eingesetzt gibt

$$\frac{dF}{dn_0} = f_0 - RT \frac{n \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{1}{2} \frac{k}{RT} \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2} \right) \right]}{n_0}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also

$$f_0 - RT \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{1}{2} \frac{k}{RT} \left(\frac{n\alpha}{V} \right)^{1/2} \right) \right] + \Pi v = f'_0 + \Pi v'.$$

Machen wir noch die Annahme, daß durch den Salzzusatz das Lösungsmittel nicht verändert worden ist, so ist beim Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels das thermodynamische Potential $f_0 + \Pi v$ derselben in den beiden Phasen gleich und wir erhalten, da für kleine Gefrierpunktserniedrigungen

$$f_0 + \Pi v = (f_0 + \Pi v)_{t=0} - \frac{\partial (f_0 + \Pi v)}{\partial t} \cdot \Delta T,$$

$$f'_0 + \Pi v' = (f'_0 + \Pi v')_{t=0} - \frac{\partial (f'_0 + \Pi v')}{\partial t} \cdot \Delta T,$$

$$f_0 + \Pi v - f'_0 - \Pi v' = - \left[\frac{\partial (f_0 + \Pi v)}{\partial t} - \frac{\partial (f'_0 + \Pi v')}{\partial t} \right] \cdot \Delta T.$$

Außerdem gilt bei konstantem Druck allgemein

$$d(U - TS + \Pi V) = -SdT,$$

also in unserem speziellen Falle

$$-\left[\frac{\partial(f_0 + \Pi v)}{\partial t} - \frac{\partial(f'_0 + \Pi v')}{\partial t} \right] = s_0 - s'_0 = \frac{q}{T},$$

wo q die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeutet. Die Gefrierpunktsformel wird dann

$$\frac{q}{RT^2} \cdot \Delta T = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{1}{3} \frac{k}{RT} (c\alpha)^{1/2} \right) \right].$$

Die Gefrierpunktserniedrigung wird also kleiner als aus der Molekelzahl $n(1 + \alpha)$ folgen würde.

Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln.

Bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei gegenseitig unlöslichen Lösungsmitteln können zwei Fälle des Gleichgewichtes eintreten. Entweder verteilen sich beide Ionenarten in demselben Verhältnis, oder aber, es gehen mehr Ionen der einen Art in das eine Lösungsmittel über. Hierdurch entsteht an der Grenze eine elektrische Doppelschicht. Wir wollen die beiden Fälle einzeln behandeln.

1. Bezeichnen wir wieder die freien Energien der gelösten Stoffe in den beiden Phasen F und F' , so lautet die Gleichgewichtsbedingung, da in diesem Falle nur die Gesamtkonzentrationen verändert werden können

$$\frac{dF}{dn} = \frac{dF'}{dn'},$$

also

$$f_1 + RT \log c(1 - \alpha) + RT = f'_1 + RT \log c'(1 - \alpha') + RT$$

oder

$$RT \log \frac{c(1 - \alpha)}{c'(1 - \alpha')} = f'_1 - f_1 = \text{konst.}$$

Für den nicht dissoziierten Teil gilt also der Nernstsche Verteilungssatz. Die Ionen dagegen verteilen sich nach der Formel

$$2RT \log \frac{c\alpha}{c'\alpha'} - \left[\frac{1}{3} k (c\alpha)^{1/2} - \frac{1}{3} k' (c'\alpha')^{1/2} \right] = f'_2 + f'_3 - f_2 - f_3.$$

In den Ausdrücken f_2, f_3, f'_2, f'_3 sind die Eigenenergien der Ladungen mit enthalten. Nimmt man an, daß diese über die sonstige Eigenenergie der Ionen überwiegt, so ist das rechte

Membrum gleich Null. Wenn außerdem das erste Glied der rechten Seite zu vernachlässigen wäre, d. h. wenn man überhaupt nur die elektrischen Kräfte in Betracht zu ziehen braucht, so erhält man

$$k(c\alpha)^{1/2} = k'(c'\alpha')^{1/2}$$

oder

$$\frac{c\alpha}{c'\alpha'} = \left(\frac{k'}{k}\right)^2.$$

Da die Konstanten k und k' im Nenner die Dielektrizitätskonstanten enthalten, so können wir schreiben

$$\frac{\alpha\epsilon}{c'\alpha'} = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon'}\right)^2.$$

Die Ionen würden sich also unter den gemachten Annahmen im Verhältnis der dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verteilen, was nicht so ganz unwahrscheinlich ist.

2. Im zweiten Falle, wenn die beiden Ionenarten sich nicht in demselben Verhältnis verteilen, entsteht an der Grenze eine elektrische Doppelschicht mit gleich viel positiven und negativen Ionen. Die Energie dieser Doppelschicht ist mit Vernachlässigung aller übrigen Energie mit Ausnahme der elektrischen, und da eine solche Schicht als ein Kondensator angesehen werden kann

$$\frac{1}{2} \frac{M^2}{K},$$

wo M die Ladung und K die Kapazität ist. Die freie Energie des ganzen Systems ist dann

$$F + F' + \frac{1}{2} \frac{M^2}{K}.$$

Da in der Grenzschicht sich ebensoviel $+$ wie $-$ Ionen befinden, so kommt das Gleichgewicht dadurch zustande, daß aus der ursprünglich konzentrierten Lösung eine gewisse Anzahl Grammkolekeln in das andere Lösungsmittel und in die Grenzschicht wandern. In der Gleichgewichtsbedingung können wir deshalb n als Variable wählen und erhalten

$$\frac{\partial F}{\partial n} dn + \frac{\partial F}{\partial n'} dn' + \frac{M}{K} \frac{\partial M}{\partial n''} dn'' = 0,$$

wo n , n' , n'' die Anzahl Molekeln in den Lösungsmitteln und in der Grenzschicht bedeuten. Außerdem muß

$$n + n' + n'' = \text{konst.}$$

Mit der Lagrangeschen Methode der unbestimmten Multiplikatoren erhält man dann als Minimumsbedingung

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} - \lambda\right) dn + \left(\frac{\partial F'}{\partial n'} - \lambda\right) dn' + \left(\frac{M}{K} \frac{\partial M}{\partial n''} - \lambda\right) dn'' = 0,$$

oder

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial F'}{\partial n'} = \frac{M}{K} \frac{\partial M}{\partial n''} = E \frac{\partial M}{\partial n''},$$

d. h.

$$f_1 + RT \log c(1 - \alpha) + RT = f_1' + RT \log c'(1 - \alpha') + RT = EM_0,$$

oder wenn man mit der Dissoziationsgleichung kombiniert

$$\begin{aligned} f_2 + f_3 + 2RT \log(c\alpha) - \frac{4}{3}k(c\alpha)^{1/3} + 2RT &= f_2' + f_3' \\ + 2RT \log(c'\alpha') - \frac{4}{3}k'(c'\alpha')^{1/3} + 2RT &= EM_0. \quad - \end{aligned}$$

Mit Hilfe der von Nernst gegebenen Ableitung der Dissoziationsgleichung¹⁾ durch Berechnung der isothermen Überführungsarbeit kann man auch die für diese Theorie geltende Gleichung erhalten. Man braucht dazu nur die gewöhnliche Gasgleichung durch die oben gegebene Zustandsgleichung zu ersetzen. Hierbei muß angenommen werden, daß sowohl der nicht dissoziierte Teil wie die Ionen für sich allein existenzfähig sind, welches mit der bei der jetzigen Ableitung gemachten Annahme, daß die Gesetze einer Mischung nicht reagierender Bestandteile auch für einen Dissoziationselektrolyten gelten, identisch ist.

Die übrigen Gleichungen können dann auf ähnliche Weise erhalten werden mit Hilfe der für einen Elektrolyten geltenden Zustandsgleichung

$$p + \frac{1}{3}k(c\alpha)^{1/3} = c(1 + \alpha)RT,$$

wobei α entsprechend der Dissoziationsgleichung mit V variiert.

Prüfung der Formeln.

Zu einer Prüfung der Formeln wollen wir zunächst die aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrade heranziehen. Es sind zwar gegen die Anwendung der Formel

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

wo λ die molekulare Leitfähigkeit bei der betreffenden Konzen-

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie.

tration, λ_0 diejenige bei der Konzentration Null, von vielen Seiten Einwände erhoben worden. Hierüber läßt sich aber wohl nichts bestimmtes sagen, solange für die Stromleitung in Elektrolyten keine exakte Theorie existiert. Sollte es sich ergeben, daß kein anderer Grund als die Veränderlichkeit der Ionenreibung mit der Konzentration gegen die Anwendung der Formel vorhanden ist, so muß sie doch in ziemlich großer Annäherung gültig sein.

Ein anderes Bedenken speziell gegen die Anwendung der hier abgeleiteten Theorie auf den Fall der Stromleitung liegt darin, daß die Theorie nur für den Fall abgeleitet wurde, daß die Ionen um ihre durch das Minimum der elektrischen Energie bestimmte Gleichgewichtslagen kleine Schwingungen machen. Beim Stromdurchgang bewegen sich die Ionen unter der Einwirkung äußerer Kräfte und da könnten vielleicht die Verhältnisse ganz anders sein. Jedenfalls kann es aber nützlich sein, eine unter möglichst einfachen Annahmen abgeleitete Theorie auch auf diesen Fall zu verwenden, weil dadurch jedenfalls ein Anhalt gewonnen werden kann, nach welcher Richtung die Theorie eventuell zu erweitern wäre.

Bevor wir aber zu einer solchen Prüfung schreiten, muß eine Bemerkung gemacht werden. Vom Standpunkt der hier dargestellten Theorie wäre es wohl möglich, daß das Dissoziationsgleichgewicht bei der Stromleitung ein anderes ist als sonst. Denn hierbei könnte die Verteilung der Ionen eine andere werden und zwar so, daß sich die positiven Ionen den negativen mehr nähern würden, weil sie sich gegeneinander bewegen, als bei Abwesenheit äußerer elektrischer Kräfte der Fall wäre. Hierdurch wird die Konstante k größer und infolgedessen muß in der Dissoziationsgleichung, damit die rechte Seite ihren Wert beibehält, das Glied

$$RT \log \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

wachsen, d. h. α wird größer. Ob nun die Stromzuführung einen solchen Einfluß auf das Gleichgewicht wirklich hat, kann nur experimentell entschieden werden. Jedenfalls muß, wenn dieses der Fall ist, ein neuer Gleichgewichtszustand eintreten, der unabhängig vom Strome, d. h. von der Geschwindigkeit

der Ionen ist. Denn sonst würde das Ohmsche Gesetz nicht gelten.

Wir wollen also die gefundene Formel des Dissoziationsgleichgewichtes auf dieses eventuell neue Gleichgewicht anwenden und mit der entsprechenden Formel von Jahn und Nernst vergleichen. Zu diesem Zwecke schreiben wir die Gleichung in der Form

$$\text{I. } \log \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} - k_1 (c \alpha)^{1/2} = k_2.$$

Die Jahnsche Gleichung lautet

$$\text{II. } \log \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} + k_1 c (2 \alpha - 1) = k_2.$$

Außerdem nehmen wir noch die Formel, die man bei der Annahme von der Waalsscher Wechselwirkungen zwischen den Ionen erhält. Diese lautet

$$\text{III. } \log \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} - k_1 c \alpha = k_2.$$

In den Formeln bedeutet jetzt \log Briggschen Logarithmus. Die Werte für die Leitfähigkeiten entnehmen wir den neuesten Arbeiten von Kohlrausch¹⁾ und als Endleitfähigkeiten nehmen wir die daselbst extrapolierten Werte. Da ein kleiner Fehler in λ_0 bei dem größten Dissoziationsgrade einen großen Fehler in $c \alpha^2 / 1 - \alpha$ bewirkt und die λ_0 als extrapolierte Werte immerhin mit einer kleinen Unsicherheit behaftet sein können, wollen wir die drei kleinsten Konzentrationen (0,0001 bis 0,0005 normal) fortlassen. Zum Vergleich der drei Formeln nehmen wir KCl. In der Fig. 1 sind die Werte von $\log (c \alpha^2 / 1 - \alpha)$ als Funktion von bez. $(c \alpha)^{1/2}$, $c (2 \alpha - 1)$ und $c \alpha$ aufgetragen. Die Linien sollten gerade sein, falls die Theorien richtig sind und die Leitfähigkeit ein genaues Maß des Dissoziationsgrades wäre. Wenn aber die Ionenreibung bei größeren Konzentrationen größer ist als bei kleineren, so sind alle α zu klein und infolgedessen wird die Kurve bei kleineren Konzentrationen, wo eine kleine Verände-

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 44. p. 1002. 1900.

zung von α sehr viel ausmacht, sich nach unten biegen. Dieses ist auch bei allen Kurven der Fall, allerdings bei II und III in viel höherem Grade als bei I.

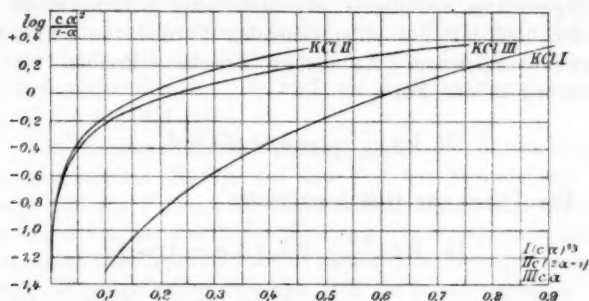


Fig. 1.

Für einen zahlenmäßigen Vergleich der drei Formeln ist in folgender Tabelle k_1 aus je zwei aufeinander folgenden Werten berechnet.

KCl ($\lambda_0 = 130,10$).

c	λ	α	$\log \frac{c\alpha}{1-\alpha}$	$(c\alpha)^{1/3}$
0,001	127,34	0,979	-1,341	0,0993
0,002	126,31	0,971	-1,187	0,1248
0,005	124,41	0,956	-0,974	0,1685
0,01	122,43	0,941	-0,824	0,2111
0,02	119,96	0,922	-0,662	0,2642
0,05	115,75	0,890	-0,444	0,3544
0,1	112,03	0,861	-0,272	0,4416
0,2	107,96	0,830	-0,091	0,5496
0,5	102,41	0,787	+0,163	0,733
1,0	98,27	0,755	+0,367	0,911

$c(2\alpha - 1)$	$c\alpha$	k_1		
		I	II	III
0,000958	0,000979	6,05	-166	160
0,001884	0,001942	4,9	-80	75
0,00456	0,00478	3,5	-35	32
0,00882	0,00941	3,1	-20	18
0,01688	0,01844	2,4	-9,9	8,4
0,0390	0,0445	2,0	-5,2	4,1
0,0722	0,0861	1,7	-3,0	2,3
0,132	0,166	1,4	-1,6	1,1
0,287	0,394	1,2	-0,9	0,6
0,510	0,755			

Bei der Theorie I variiert k_1 von 6,05 bis 1,2, bei der Theorie II von -166 bis $-0,9$, bei III von 160 bis 0,6. Außerdem wird nach der Theorie II k_1 negativ, woraus im Sinne der van der Waalsschen Theorie auf abstoßende Kräfte zwischen dem nicht dissoziierten Salz und den Ionen zu schließen wäre.

Berechnet man nach der Theorie I einen Mittelwert (nach der Methode der kleinsten Quadrate), setzt diesen Wert $k_1 = 2,03$ in die Dissoziationsgleichung ein und rechnet hieraus für die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen die Werte für k_2 aus, so erhält man

$c =$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
$k_2 =$	-1,54	-1,44	-1,32	-1,25	-1,20	-1,16

$c =$	0,1	0,2	0,5	1,0
$k_2 =$	-1,17	-1,21	-1,32	-1,48

Die Abweichung der die Theorie I darstellenden Kurve könnte vielleicht durch einen schon oben erwähnten Umstand plausibel gemacht werden. Die Formel ist unter Annahme einer konstanten Dielektrizitätskonstante abgeleitet. Lassen wir diese Annahme fallen, so erhält man durch Differentiation der freien Energie noch α , wenn ε als Funktion der Feldstärke oder die damit proportionelle Größe $(c\alpha)^{1/2}$ dargestellt wird

$$RT \log \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} - \frac{4}{3} \frac{k'}{\varepsilon} \left[1 - \frac{1}{2\varepsilon} (c\alpha)^{1/2} \frac{d\varepsilon}{d(c\alpha)^{1/2}} \right] (c\alpha)^{1/2} = \text{konst.}$$

Wenn man nun k_1 als Funktion von $(c\alpha)^{1/2}$ berechnen würde, könnte man eine Differentialgleichung erhalten, aus der ε als Funktion von $(c\alpha)^{1/2}$ zu bestimmen wäre. Es lohnt sich aber nicht, diese lange Rechnung auszuführen, da der Einfluß der Ionenreibung nicht bekannt ist.

Nachdem jetzt festgestellt ist, daß die Theorie I besser stimmt als II und III, wenn man den Dissoziationsgrad aus der Leitfähigkeit berechnet, wollen wir jetzt die Theorie I noch auf andere Elektrolyte anwenden. Es ist hierbei zu erwarten, daß die Kurve für $\log c\alpha^2/1-\alpha$ als Funktion von $(c\alpha)^{1/2}$ für alle Elektrolyte mit einwertigen Ionen, wenn sie auch nicht geradlinig verläuft, doch dieselbe Neigung haben muß. Denn k_1 , die diese Neigung darstellt, ist der Proportionalitätsfaktor

zwischen der elektrischen Energie der Volumeinheit und $(c \alpha)^{1/2}$. Sie muß also, solange die Dielektrizitätskonstante dieselbe ist, für alle Elektrolyte dieselbe sein. In der Fig. 2 sind die Kurven für KCl, NaCl, LiCl, LiNO₃ gezeichnet. Mehrere Elektrolyte sind nicht genommen, weil die Kurven fast zusammenfallen und die Übersichtlichkeit dadurch gestört werden würde. Die Neigung der Kurven ist tatsächlich sehr nahe gleich. Die kleine Verschiedenheit der Neigung, die hauptsächlich bei größeren Konzentrationen bemerkbar wird, kann schon durch eine kleine Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante erklärt werden. Denn ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des die Ionen oder, falls man sich auf den Standpunkt der Elektronentheorie stellt, die Elektronen umgebenden Mediums d. h. Wasser und Salz.

Gehen wir jetzt zu den Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen über. Wie schon oben erwähnt, enthält die Konstante k_1 im Zähler m^2 , wenn m die Ionenladung bedeutet. Es wäre deshalb bei den zweiwertigen Elektrolyten eine viermal so große Neigung der Kurven zu erwarten als bei den einwertigen. Es ergibt sich aber das Resultat, daß die Neigung nahezu dieselbe ist, und es fragt sich, ob hierfür eine Erklärung gefunden werden kann. Denkt man sich die Ladungen als Elektronen, die nicht immer mit den Ionen fest verbunden sind, sondern wenigstens zeitweise frei existieren können, eine Annahme, die nichts Unnatürliches enthält, da das Gleichgewicht ein bewegliches ist, so wird die Sache anders, als wenn man die Ionen als geladene Metallkugeln annimmt. In der elektrischen Energie hat man dann anstatt der Ionenkonzentration die Elektronenkonzentration einzuführen. Diese ist gleich $2c\alpha$, wenn c die molekulare Konzentration bedeutet. Die elektrische Energie wird dann gleich

$$- k' \frac{(2n\alpha)^{3/2}}{V^{1/2}},$$

wo k' die Konstante für zweiwertige Ionen bedeutet. Durch Differentiation erhält man dann

$$- \frac{1}{3} k' 2n \left(\frac{2n\alpha}{V} \right)^{1/2}.$$

Falls $k' = k$ wäre, d. h. die Verteilung der Elektronen dieselbe

bei einwertigen wie bei zweiwertigen wäre, müßte also die Neigung der Kurven bei den letzteren zweimal so groß als bei den ersteren sein. Nun müssen aber die zu einem zweiwertigen Ion gehörigen Ladungen einander näher bleiben als zwei positive Ladungen bei einwertigen Ionen und hierdurch wird, wie leicht einzusehen, der absolute Wert der Konstante verkleinert und kann sogar kleiner werden als bei einwertigen. Ob diese Erklärung richtig ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls müßte, um diese Erklärung exakt in Formeln auszudrücken, die Theorie durch Berücksichtigung der Zusammenstöße der Ionen erweitert werden.

In der Fig. 2 sind die Kurven für $\log c \alpha^2 / 1 - \alpha$ als Funktion von $(2 c \alpha)^{1/2}$ aufgetragen.¹⁾ Die Neigung ist kleiner als bei den einwertigen und für alle zweiwertigen nahezu gleich.

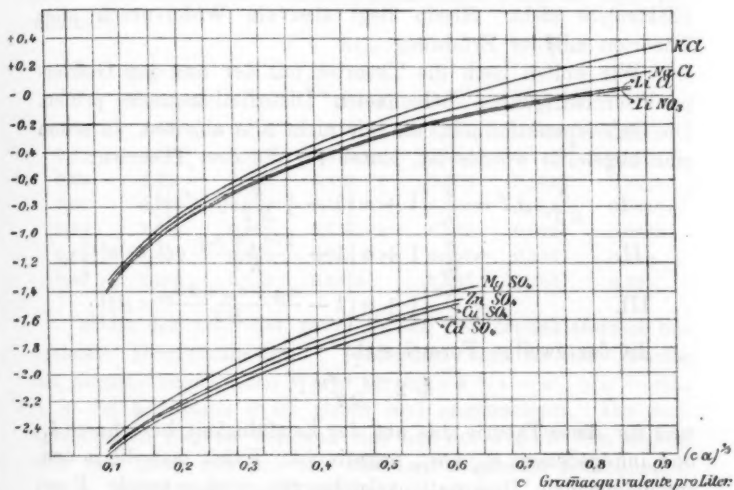


Fig. 2.

Als Beispiel eines schwach dissoziierten Elektrolyten nehmen wir Essigsäure ($\lambda_0 = 351,7$).

1) Berechnet nach F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 40. p. 1215. 1904.

v	λ	$\log \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	$\left(\frac{\alpha}{v}\right)^{1/3}$	$\frac{2\alpha-1}{v}$	$\frac{\alpha}{v}$
8	4,63	-4,66	0,1182	-0,122	0,00165
32	9,2	-4,66	0,0934	-0,0302	0,000816
64	12,9	-4,66	0,0831	-0,0145	0,000574
128	18,1	-4,66	0,0739	-0,0070	0,000403
256	25,4	-4,66	0,0656	-0,00335	0,000282
512	34,3	-4,69	0,0575	-0,00157	0,000190
1024	49,0	-4,66	0,0514	-0,000704	0,000136

Aus allen Theorien ergibt sich $k_1 = 0$, da

$$\log \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

konstant bleibt, obwohl eine Veränderung der Ordinate schon zu erwarten wäre, da der Abszissenintervall hierzu groß genug ist, wie man durch Vergleich mit den Kurven für starke Elektrolyte sieht. Hierin liegt also ein Widerspruch aller Theorien mit der Erfahrung.

Wir wollen noch die Theorien mit der aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Dissoziationsgrade prüfen. Die Gefrierpunktformeln, die wir nicht alle ableiten, da schon eine abgeleitet worden ist, lauten für die drei Theorien:

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & \frac{q}{R T^2} \Delta T = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{1}{3} \frac{k}{R T} (c \alpha)^{1/3} \right) \right], \\ \text{II.} \quad & = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 + \frac{2(a_{12} + a_{13})}{R T} c(1-\alpha) \right) \right], \\ \text{III.} \quad & = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{a_{12} + a_{23} + 2a_{23}}{R T} c \alpha \right) \right]. \end{aligned}$$

In der zweiten Formel steht

$$+ 2 \frac{a_{12} + a_{13}}{R T},$$

weil für diese Theorie das aus der Leitfähigkeit berechnete k_1 und infolgedessen $a_{12} + a_{13}$ negativ ist. Führt man die in den entsprechenden Dissoziationsgleichungen vorkommende Konstante k_1 ein, so erhalten die Formeln folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & \frac{q}{R T^2} \Delta T = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{k_1}{1,74} (c \alpha)^{1/3} \right) \right], \\ \text{II.} \quad & = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 + \frac{k_1}{0,434} c(1-\alpha) \right) \right], \\ \text{III.} \quad & = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{k_1}{0,868} c \alpha \right) \right]. \end{aligned}$$

In jeder Gleichung kommen zwei Unbekannte, α und k_1 , vor. Um sie lösen zu können, müssen wir also zuerst für die eine Unbekannte k_1 einen Wert *annehmen*, dann α ausrechnen, die so gefundenen Werte für α in die Dissoziationsgleichung einsetzen und hieraus wieder k_1 berechnen. Die Rechnung muß so lange fortgesetzt werden, bis der anfangs angenommene Wert von k_1 mit dem berechneten übereinstimmt.

Der Kürze halber wollen wir die Faktoren $k_1/1,74$ etc. mit h bezeichnen. Man hat also die aus der gewöhnlichen Gefrierpunktsformel berechneten Werte für α mit bez.

$$1 - h(c\alpha)^{1/2}, \quad 1 + hc(1 - \alpha) \quad \text{und} \quad 1 - hc\alpha$$

zu dividieren. Als Beispiel nehmen wir Loomis Reihe für KCl. Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist 1,85 genommen.

KCl.

c	Mol. Erniedrigung	α'	$\log \frac{c\alpha'^2}{1 - \alpha'}$	$(c\alpha')^{1/2}$	$c(2\alpha' - 1)$	$c\alpha'$
0,01	3,60	0,946	0,219 - 1	0,212	0,0089	0,0095
0,02	3,55	0,919	0,319 - 1	0,264	0,0168	0,0184
0,03	3,52	0,903	0,402 - 1	0,300	0,0242	0,0271
0,05	3,50	0,892	0,566 - 1	0,355	0,0392	0,0446
0,10	3,445	0,862	0,731 - 1	0,442	0,0724	0,0862
0,20	3,404	0,840	0,946 - 1	0,552	0,136	0,168
0,40	3,353	0,812	0,1468	0,687	0,250	0,325

α' ist der nach der gewöhnlichen Gefrierpunktsformel berechnete Dissoziationsgrad. Außerdem sind in der Tabelle die hieraus berechneten Werte für $\log c\alpha'^2/1 - \alpha'$, $(c\alpha')^{1/2}$ etc., d. h. die Konstante h ist gleich Null angenommen. Die entsprechenden Kurven befinden sich auf der Fig. 3. Sie decken sich fast ganz mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten. Für k_1 erhält man die Werte

I.	II.	III.	
$k_1 = 1,93$	12,5	11,2	aus den zwei ersten Punkten
1,49	1,76	1,28	„ „ „ letzten „

Die Kurve der Theorie I ist fast ganz geradlinig. Wenn also die gewöhnliche Gefrierpunktsformel gältig wäre, würde diese Theorie gut bestätigt werden.

Jetzt wollen wir die aus den Theorien folgenden Korrekturen anbringen.

Theorie I. Die in der Tabelle stehenden α' sind mit $1 - h(c\alpha)^{1/3}$ zu dividieren. Es gibt hierbei eine obere Grenze für h , indem α nicht > 1 werden darf. Wir wählen

$$h = 0,15 \quad \text{oder} \quad k_1 = 1,74 \cdot 0,15 = 0,26.$$

Bei der Berechnung nehmen wir als angenäherten Wert für $(c\alpha)^{1/3}$ die in der Tabelle stehenden $(c\alpha)^{1/3}$. Das Resultat wird:

c	α	$\log \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$	$(c\alpha)^{1/3}$
0,01	0,978	0,639 - 1	0,214
0,02	0,957	0,629 - 1	0,268
0,03	0,946	0,670 - 1	0,300
0,05	0,942	0,884 - 1	0,361
0,10	0,925	0,057 - 1	0,452
0,20	0,916	0,301 - 1	0,568
0,40	0,906	0,661 - 1	0,713

Die entsprechende Kurve ist in der Fig. 3 als I' bezeichnet. Die Neigung ist noch größer geworden als für die Kurve I. Bei der Annahme $k_1 = 0$ finden wir also durch

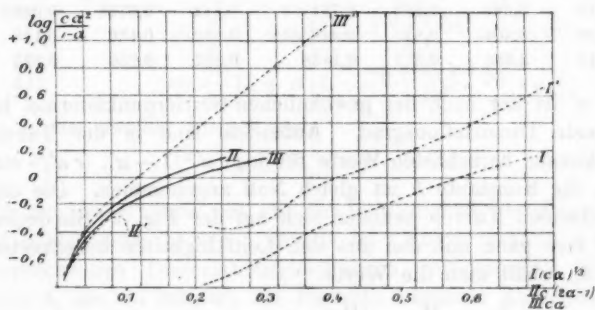


Fig. 3.

Berechnung $k_1 = 1,93$ bis $1,49$, bei der Annahme $k_1 = 0,26$ wird der berechnete Wert noch größer. Es ist also unmöglich, einen solchen Wert für k_1 zu finden, der die Theorie befriedigen würde.

Theorie II. α berechnet sich aus der Formel

$$\alpha' = \alpha [1 + hc(1 - \alpha)],$$

oder

$$\alpha = \frac{1 + hc - \sqrt{(1 + hc)^2 - 4hc\alpha'}}{2hc}.$$

α wird also jetzt kleiner als α' . Wählt man h zu groß, z. B. gleich 5, so steigt zunächst

$$\log \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha},$$

um dann wieder abzunehmen; dasselbe ist aber auch mit $c(2\alpha - 1)$ der Fall, und die Kurve bildet dann eine Schleife. Wir wollen deshalb h nur so groß wählen, daß keine Schleife entsteht, d. h. daß $c(2\alpha - 1)$ mit der Konzentration wächst. Ein solcher Wert ist $h = 2$ oder $k_1 = 0,434 \cdot 2 = 0,868$.

Die Rechnung ergibt

c	α	$\log \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$	$c(2\alpha - 1)$
0,01	0,945	0,236-1	0,0089
0,02	0,917	0,308-1	0,0167
0,03	0,897	0,363-1	0,0238
0,05	0,883	0,522-1	0,0383
0,10	0,835	0,626-1	0,0670
0,20	0,770	0,712-1	0,0880
0,40	0,625	0,620-1	0,100

Die Kurve ist in der Fig. 3 als II' bezeichnet.

k_1 variiert jetzt zwischen $-9,2$ und $+7,7$. Die Theorie II ist also auch nicht mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu bringen.

Theorie III. Man erhält α aus der Formel

$$\alpha' = \alpha(1 - hc\alpha),$$

$$\alpha = \frac{1 - \sqrt{1 - 4hc\alpha'}}{2hc}.$$

Wir wählen $h = 0,4$, $k_1 = 0,343$ und erhalten

c	α	$\log \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$	$c\alpha$
0,01	0,95	0,258-1	0,0095
0,02	0,925	0,358-1	0,0185
0,03	0,912	0,453-1	0,0274
0,05	0,910	0,653-1	0,0455
0,10	0,895	0,883-1	0,0895
0,20	0,907	0,248-1	0,1814
0,40	0,97	1,100	0,388

h ist schon etwas zu groß gewählt, da α mit steigender Konzentration zuerst fällt und dann wieder steigt. Die Kurve findet sich in der Fig. 3 als III'. Die Neigung ist auch hier größer geworden als bei der Annahme $k_1 = 0$, nämlich gleich 11,1 am Anfang und 8,9 am Ende der Kurve, obwohl nur 0,343 angenommen war.

Alle Theorien stehen somit in Widerspruch mit der Erfahrung. Ob man hieraus schließen muß, daß die Theorien durchweg falsch sind oder ob nicht vielmehr die Gefrierpunktsformeln unter falschen Annahmen (hierbei wäre vor allen Dingen die Annahme, daß das Wasser ganz dieselben Eigenschaften hat in der Lösung, wie reines Wasser, zu beanstanden), abgeleitet sind, kann jetzt nicht entschieden werden. Die Theorie I könnte vielleicht dadurch verbessert werden, daß man die Konstanz von ε aufgibt. Die Gefrierpunktsformel würde dann lauten, wenn man wieder ε als Funktion vom $(c\alpha)^{1/2}$ ausdrückt:

$$\frac{q}{RT^2} \Delta t = \frac{n}{n_0} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{1}{3} \frac{k'}{\varepsilon R T} (c\alpha)^{1/2} + \frac{2}{3} \frac{k'}{\varepsilon R T} \frac{d\varepsilon}{d(c\alpha)^{1/2}} c\alpha \right) \right].$$

Die Formel enthält jetzt zwei Korrektionsglieder, ein negatives und ein positives. Es wäre nun wohl möglich, daß diese sich in dem betrachteten Intervall nahezu aufheben, wodurch die gewöhnliche Gefrierpunktsformel in entsprechender Annäherung gültig wäre und diese gibt, wie oben gezeigt, eine Kurve, durch welche die Theorie bestätigt wird. Das ist aber nur eine Vermutung. Um diese Vermutung zu prüfen, könnte man die oben bei der Besprechung der Leitfähigkeiten erwähnte Berechnung der Dielektrizitätskonstante als Funktion von $(c\alpha)^{1/2}$ durchführen und die so gefundenen Werte für ε und

$$\frac{d\varepsilon}{d(c\alpha)^{1/2}}$$

in die Gefrierpunktsformel einsetzen. Diese Berechnung würde aber nur dann exakt werden, wenn man den Einfluß der Ionenreibung vorher eliminiert hätte. Da dieser aber nicht bekannt ist, wollen wir auf die Rechnung nicht eingehen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ja nur die Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch Berücksichtigung der

elektrischen Energie zu vervollständigen und zwar zunächst durch die einfachste und am nächsten liegende Annahme, daß die Ionen um gewisse Gleichgewichtslagen schwingen, ohne zusammenzustoßen. Wenn nun die so vervollständigte Theorie in gewissen Fällen mit der Erfahrung in Widerspruch steht, so wird man sie darum nicht ohne weiteres verwerfen, sondern immer die elektrische Energie in Betracht ziehen müssen und von einer weiteren Vervollständigung derselben die Lösung der Widersprüche erwarten.

(Eingegangen 26. September 1905.)

2. *Über die Strahlung des Chininsulfates; von A. Kalähne.*

§ 1. Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate einer Reihe von Beobachtungen über die von Hrn. Le Bon¹⁾ entdeckte Strahlung des Chininsulfates. Die Untersuchung erstreckte sich mit Unterbrechungen über längere Zeit und war bereits im Gange, als ich durch ein Referat in den Beiblättern Kenntnis erhielt von einer ähnlichen Untersuchung, welche Miss Gates²⁾ über denselben Gegenstand ausgeführt hat. Die Originalarbeit wurde mir erst später zugänglich; es zeigte sich dabei, daß ein Teil der Resultate unseren Arbeiten gemeinsam ist, daß sich aber in anderen Punkten Abweichungen ergeben. Übrigens sind Ziele und Methoden beider Untersuchungen verschieden.

Die von Le Bon beschriebene Erscheinung besteht in folgendem: Das als Arzneimittel käufliche neutrale Chininsulfat, ein lockeres weißes Pulver, zeigt bei plötzlichem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100 und 180° C. ein schwaches Aufleuchten, das nach einigen Sekunden bis Minuten wieder verschwindet. Beim Abkühlen tritt wieder Leuchten auf, das ebenfalls nach kurzer Zeit verschwindet. Während des Leuchtens beim Abkühlen hat nun nach Le Bons Beobachtung das Chininsulfat die Fähigkeit, die umgebende Luft leitend zu machen, so daß ein geladenes Elektroskop in der Nähe sich entlädt. Nach Angabe desselben Beobachters dringt die vom Chininsulfat ausgehende Wirkung, die als eine der Radiumstrahlung ähnliche Strahlung angesehen wird, durch Aluminiumfolie von 0,05 mm Dicke hindurch, ebenso durch Glas. Ob das Leuchten beim Erhitzen ebenfalls von einer Ionisation der Luft begleitet ist, hat Le Bon nicht untersucht oder aber er hat keine Wirkung

1) Le Bon, Compt. rend. 130. p. 891. 1900; Beibl. 24. p. 720. 1900. Ausführlich in Revue scientifique (4) 13. p. 451. 1900.

2) F. C. Gates, Phys. Rev. 18. p. 135. 1904; Beibl. 28. p. 1080. 1904.

gefunden. Dagegen hat er bemerkt, daß die Ursache der Strahlung ein chemischer Vorgang ist, nämlich Wasserabgabe beim Erhitzen und Wasseraufnahme beim Erkalten. Zuführung von Wasserdampf durch Behauchen verstärkt das Leuchten und die entladende Wirkung; auch läßt sich ohne Erhitzen eine mit Aufleuchten verbundene Wasserabgabe erzwingen, wenn man das Chininsulfat mit Phosphorpentoxyd schüttelt.

Meine Beobachtungen bestätigen durchaus, daß der angegebene chemische Vorgang die Ursache der Strahlung ist, denn das erhitzte und dadurch entwässerte Sulfat gibt ohne Zuführung von Wasserdampf weder Leuchten noch Ionisation beim Abkühlen. Erst wenn man diesen zutreten läßt, erhält man beides, um so stärker je reichlicher die Zufuhr ist und je schneller der chemische Vorgang sich abspielen kann. Diesen Punkt hat Miss Gates, wie es scheint, gar nicht weiter berücksichtigt. Ihre Beobachtungen beziehen sich auf das *Temperaturintervall*, um welches sich das Sulfat abkühlt, und auf die *Abkühlungsgeschwindigkeit*. Dabei befand sich die Substanz in dünner Schicht auf einer Metallplatte entweder in freier Luft oder in einem Heizkasten. Die Dampfzufuhr ist infolgedessen abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, von Strömungen derselben und auch, bei den Versuchen mit dem Luftbade, von der Größe des abgeschlossenen Luftvolumens, da sich nach diesem auch die Gesamtmenge der zur Verfügung stehenden Feuchtigkeit richtet. Die Verhältnisse sind also recht kompliziert und erschweren eine genaue Kontrolle des Vorganges. Das Resultat der Miss Gates, daß die Stromstärke, d. h. die Stärke der Ionisation, mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit wächst, läßt sich mit Rücksicht auf die stattfindende Reaktion einfach auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen erklären. Auch ein Versuch, bei dem durch Überleiten von trockener Luft über das erkaltende Sulfat die Abkühlung beschleunigt und dabei stärkere Wirkung erzielt wurde, scheint mir nicht beweisend für die Gatessche Auffassung, da nicht angegeben wird, wie die Trocknung erfolgte und welchen Querschnitt der Luftstrom besaß. Bei ungenügender Größe desselben muß man immer damit rechnen, daß der Strom aus der Umgebung feuchte Luft ansaugt und mitreißt, wodurch also die Wasserzufuhr vergrößert und das Gegenteil des Gewollten

erreicht wird. Bei den außerordentlich geringen Wassermengen, die zur Einleitung der Reaktion erforderlich sind, stößt diese Erklärung nicht auf Hindernisse. Auch das weitere von Miss Gates gefundene Resultat, daß Abkühlung auf 40° (von irgend welcher Temperatur zwischen 100 und 180°) bereits genügt, um die maximale Wirkung zu erzielen, und daß Abkühlung auf noch tiefere Temperaturen die Gesamtmenge der entladenen Elektrizität nicht mehr vergrößert, ist im Einklang mit physikalisch-chemischen Prinzipien, wie ich weiterhin zeigen werde.

Meine Absicht war zunächst, die Natur der Strahlung durch Absorptionsbeobachtungen an verschiedenen Stoffen zu untersuchen. Wegen des gleichzeitig vorhandenen sichtbaren Leuchtens vermutete ich, daß vielleicht die Ionisation der Luft eine sekundäre Wirkung sein könne, hervorgebracht durch kurzwelliges ultraviolettes Licht, das neben dem sichtbaren von dem Chininsulfat ausgestrahlt wird. Nach Lenard¹⁾ bewirkt ja ultraviolettes Licht mit Wellenlängen zwischen 150 und 200μ starke Ionisation der Luft. Diese Versuche, die ich später mit verbesserten Hilfsmitteln wieder aufgenommen habe und noch weiterzuführen gedenke, haben bisher keine Entscheidung zugunsten dieser Auffassung ergeben, doch spricht auch nichts dagegen.²⁾ Es stellte sich aber die Notwendigkeit heraus, zunächst einmal die Bedingungen genauer zu untersuchen, unter denen die Strahlung entsteht, und die chemische Seite der Frage mit zu berücksichtigen. Dies geschieht im folgenden.

§ 2. Der die Strahlung erregende chemische Vorgang besteht, wie angegeben, in Wasserabgabe bez. Wasseraufnahme. Es kommt also in Betracht die Menge des Wassers, die Art und Weise der Abgabe und Aufnahme und die Geschwindigkeit des Vorganges. Alle diese Größen sind Funktionen der Temperatur und, wie man gleich hinzufügen kann, des Partialdruckes des Wasserdampfes in der Umgebung.

Die Menge Wasser, welche das an freier Luft aufbewahrte Chininsulfat beim Erhitzen bis zu 180° maximal abzugeben vermag, beträgt $4,78$ bis $4,81$ Gewichtsprozente. Die Versuche

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 499. 1900; 3. p. 298. 1900.

2) Miss Gates schließt ebenfalls aus ihren Beobachtungen, daß vermutlich eine Wirkung ultravioletten Lichtes vorliege.

wurden so ausgeführt, daß eine gewogene Menge Sulfat in einer Glasschale oder Metallschachtel im Trockenschrank längere Zeit auf Temperaturen über 100° erhitzt, dann zur Abkühlung verschlossen in einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Exsikkator gesetzt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde gewogen wurde. Die Menge 1,653 g Chininsulfat gab dabei 0,0795 g Wasser ab.

Tabelle 1.

Dauer der Erwärmung	Mittl. Temp.	Gewichtsverlust in Gramm	Gewichtsverlust in Proz.
45 Min.	95°	0,0790	4,78
2 Std. 5 Min.	98	0,0780	4,72
1 Std.	98	0,0795	4,81
1 Std.	130	0,0795	4,81
1 Std.	156	0,0795	4,81
9 Std. 20 Min.	86	0,0760	4,60

Tab. 1 zeigt, daß schon bei 86° nahezu das Maximum abgegeben wird, wenn man sehr lange erhitzt. Andere Versuche mit größeren oder kleineren Sulfatmengen bestätigen diese Resultate.

Die *Geschwindigkeit*, mit der diese Wassermenge abgegeben wird, hängt sehr von der Temperatur ab. Sie nimmt, wie das im allgemeinen bei den chemischen Reaktionen der Fall ist, mit steigender Temperatur schnell zu. So wurde mit derselben Menge (1,653 g) Sulfat beobachtet:

Tabelle 2.

Mittl. Temp.	Dauer der Erwärmung	Gewichtsverlust in Gramm	Gewichtsverlust in Proz.
94°	— Std. 20 Min.	0,0335	2,01
98	1 „ — „	0,0795	4,81
85	2 „ 10 „	0,0360	2,18
84	3 „ 15 „	0,0375	2,27
86	9 „ 20 „	0,0760	4,60
71	3 „ 55 „	0,0030	0,18

Mit der größeren Menge von 4,017 g Sulfat, die in ziemlich dicker Schicht den Boden einer flachen Blechbüchse von 8,5 cm Durchmesser bedeckte, so daß Zutritt und Weggang von Wasserdampf etwas erschwert war, erhielt man für Wasseraufgabe und Wasseraufnahme folgende Resultate (Tabb. 3 u. 4):

Tabelle 3.

Mittl. Temp.	Dauer der Erwärmung	Gewichtsverlust	Gewichtsverlust in Proz.
	Min.	Gramm	
150°	5	0,191	4,75
130	5	0,163	4,05
100	10	0,126	3,14

Tabelle 4.

Dauer des Offenstehens bei 20°	Gewichtszunahme	Gewichtszunahme in Proz.
Std. Min.	Gramm	
— 32	0,10	2,49
— 50	0,11	2,74
1 50	0,144	3,58
17 —	0,191	4,75

Die Wasseraufnahme erfolgte hier ebenfalls ziemlich langsam. Das entwässerte Sulfat hatte zunächst 3 Stunden in der verschlossenen Schachtel gestanden und dabei infolge des langsamen Hineindiffundierens von Wasserdampf durch die Spalten des nicht absolut dichtschießenden Deckels um nur 0,004 g an Gewicht zugenommen. Das zeigt, daß der Verschluß hinreichend dicht hält, wenn es sich nur um kurze Zeiten handelt. Für die später angestellten Absorptionsversuche ist diese Tatsache von Bedeutung.

Nach Öffnung der Büchse nahm das Sulfat beim Stehen an freier Luft mit normalem Feuchtigkeitsgehalt in der aus Tab. 4 zu ersiehenden Weise an Gewicht zu. Zwei Stunden genügen in diesem Falle also noch nicht, um die Reaktion zu Ende zu führen. Die Büchse blieb die Nacht über geöffnet stehen; am nächsten Morgen (nach 17 Stunden) hatte das Sulfat wieder das alte Gewicht. Daß aber die hier beobachtete Langsamkeit der Reaktion nur eine Folge der Erschwerung des Wasserzutrittes ist, und daß unter günstigeren Verhältnissen in wenigen Minuten das gesamte Wasser aufgenommen oder abgegeben wird, zeigen andere Versuche. Bei den Absorptionsversuchen mit Quarz hatten z. B. 0,163 g Sulfat in einer Blechbüchse erhitzt 0,008 g oder 4,9 Proz. Wasser abgegeben. Nach dem Erkalten geöffnet und schnell mit einem Decke verschlossen, der innen mit feuchtem Fließpapier aus-

gekleidet war, nahm die Büchse in 5 Min. wieder um 0,008 g an Gewicht zu; also dauerte die ganze Reaktion höchstens diese kurze Zeit, wie auch an der Dauer des Leuchtens zu erkennen war. Dasselbe ergibt sich aus den später zu beschreibenden Versuchen in geschlossenem Gefäß, in welches feuchte Luft eingeleitet wurde.

Die bisherigen Versuche hatten ergeben, daß die beim Erhitzen abgegebene Gesamtmenge des Wassers unabhängig ist von der Höhe der Temperatur, wenigstens von 86° aufwärts; nur die Geschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur. Ein anderer Faktor ist dabei unberücksichtigt geblieben, nämlich der Partialdruck des Wasserdampfes in der Umgebung. Alle Anzeichen weisen darauf hin, daß die Wasserabspaltung des Chininsulfates ein umkehrbarer Dissoziationsprozeß ist, der von Temperatur und Druck abhängt, wie z. B. die Dissoziation von CaCO_3 in CaO und CO_2 und andere. Bei einer gegebenen Temperatur hat danach das Chininsulfat infolge teilweiser Dissoziation einen ganz bestimmten Wasserdampfdruck. Ist der Partialdruck des in der Umgebung befindlichen Wasserdampfes kleiner als dieser Dissoziationsdruck, so gibt das Sulfat mehr Wasser ab, es dissoziiert sich weiter, und wenn durch Entfernung des abgegebenen Dampfes dafür gesorgt wird, daß der Partialdruck desselben nicht steigt, so zersetzt sich das Sulfat bei dieser Temperatur vollständig. Umgekehrt nimmt es wieder alles Wasser auf, wenn der äußere Partialdruck größer ist. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen vollständig in der einen oder der anderen Richtung; ihre Geschwindigkeit hängt aber ab von der Temperatur und von der Differenz zwischen dem Dissoziationsdruck und dem äußeren Partialdruck des Wasserdampfes.

Eine ganze Anzahl von Erscheinungen weist auf ein solches Verhalten des Chininsulfates hin. Zunächst die aus Tab. 1 folgende Tatsache, daß die gesamte abgegebene Wassermenge unabhängig ist von der Erhitzungstemperatur. Diese Versuche werden ergänzt durch folgenden: 2,327 g Sulfat wurden in einem Uhrglas offen in einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Exsikkator gesetzt und bei Zimmertemperatur (etwa 22°) sechs Tage darin gelassen. Der Gewichtsverlust durch Wasserabgabe betrug danach 0,055 g oder 2,36 Proz., d. h.

etwa die Hälfte des möglichen. Bei längerem Stehen wird schließlich alles Wasser abgegeben, wie ein anderer Versuch zeigt, bei dem 0,607 g Sulfat 45 Tage lang bei 10–20° im Exsikkator standen. Der Gewichtsverlust betrug am Ende dieser Zeit 0,029 g oder 4,78 Proz. wie früher bei Erhitzung. Der Vorgang ist nur dann möglich, wenn der Dissoziationsdruck des Chininsulfates bei 20° größer ist als der sehr kleine Dampfdruck der konzentrierten Schwefelsäure; wegen der niedrigen Temperatur verläuft er aber sehr langsam. Damit ist zugleich die untere Grenze für den Dissoziationsdruck bei 20° gegeben; die obere ist offenbar durch den Partialdruck des bei mittlerem Feuchtigkeitsgehalt in der Luft vorhandenen Wasserdampfes bestimmt, sie beträgt also in ganz roher Annäherung etwa 15 mm. In Wirklichkeit kann man sie aber noch niedriger ansetzen. Dies ergibt sich aus der Beobachtung, daß durch Erhitzen entwässertes Chininsulfat erst bei Abkühlung auf etwa 40° C. zu leuchten beginnt, wenn es in freier Luft steht. Bei dieser Temperatur ist also der Dissoziationsdruck gleich dem Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft, den wir zu etwa 15 mm angenommen hatten. Demnach muß er bei 20° kleiner sein. Oberhalb 40° ist unter diesen Umständen weder Leuchten noch Ionisation zu bemerken, weil keine Wasseraufnahme stattfinden kann. So erklärt sich das Resultat von Miss Gates ganz einfach, daß bei Abkühlung auf 50° keine entladende Wirkung eintritt, bei Abkühlung auf 40° jedoch bereits das Maximum der Entladung erreicht wird, das bei weiterer Abkühlung nicht mehr wächst.

Handelt es sich um einen Dissoziationsprozeß der geschilderten Art, so muß das entwässerte Sulfat auch bei höherer Temperatur wieder alles Wasser aufnehmen, wenn man nur den Partialdruck des Dampfes genügend erhöht. Der Versuch bestätigt dies. Erhitzt man eine dünne Schicht Sulfat auf der Platte der weiter unten beschriebenen Dampfkammer in freier Luft auf 100°, so gibt es sein Wasser ab, wie man an dem beim Abkühlen auftretenden Leuchten erkennt. Läßt man nun, während es dauernd auf 100° gehalten wird, mittels eines Schlauches auf 100° erhitzten Wasserdampf in kräftigem Strom darüberstreichen, so leuchtet es genau wie sonst bei tieferer Temperatur auf, und dies Leuchten dauert so lange, bis

die Wasseraufnahme beendet ist. Bei Unterbrechung des Dampfstromes und weiterem Erhitzen wird wieder Wasser abgegeben und man kann dies Spiel beliebig lange fortsetzen. Daraus folgt außerdem, daß der Dissoziationsdruck bei 100° sicher kleiner ist als 750 mm, wahrscheinlich erheblich unter diesem Werte liegt.

Aus den angeführten Beobachtungen kann man mit ziemlicher Gewißheit schließen, daß der strahlungserzeugende Vorgang ein Dissoziationsprozeß mit den angegebenen Eigenschaften ist. Zweifelhaft bleibt allerdings, ob es ein einheitlicher Vorgang ist, oder ob eine stufenweise Dissoziation vorliegt. Auch ist es unbekannt, ob daneben noch andere dauernde chemische Veränderungen verlaufen, da man über die Konstitution des Chininsulfates überhaupt noch ganz im unklaren ist.

§ 3. Man hat es nun ganz in der Gewalt, den Dissoziationsvorgang langsamer oder schneller verlaufen zu lassen durch geeignete Wasserdampfzufuhr und die Wahl der Temperatur, und kann damit die Strahlungsintensität beliebig ändern. Diese hängt aber möglicherweise auch noch direkt von der Temperatur ab, und es ergeben sich so eine ganze Reihe von Versuchsmöglichkeiten und eine Anzahl Fragen, die einzeln zu behandeln sind. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich im wesentlichen auf die Gesamtstrahlung, gemessen durch die gesamte entladene Elektrizitätsmenge, unter verschiedenen Bedingungen.

Nach den ersten resultatlosen Absorptionsversuchen, bei denen sich starke Absorption der Strahlung in Luft ergeben hatte, wurden Versuche gemacht, um über das Verhalten der Strahlung in anderen Gasen Aufschluß zu erhalten. Wasserstoff und Kohlensäure wurden dazu gewählt, und ein Entladungsgefäß (Fig. 1) konstruiert, das auch zu den späteren Versuchen gedient hat.

Das Chininsulfat wurde in dünner Schicht auf einer Messingplatte *M* ausgebreitet, die mit einer Glasglocke *G* überdeckt war. An die Messingplatte *M* war unten eine flache mit ebenem Boden geschlossene Büchse *D* angelötet, durch welche mit Hilfe zweier Rohransätze ein Dampf- oder Flüssigkeitsstrom zum Erhitzen bez. Abkühlen geleitet werden konnte. Auf diese „Dampfkammer“ wurde die Glasglocke unter Zwischenlegung eines dünnen Kautschukringes aufgesetzt und mit Hilfe des Messing-

ringes *R* und der Schrauben *S* angedrückt. Die Glocke besaß oben eine mit durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossene Öffnung, durch welche zwei Glasröhren *Z* und *A* zum Hindurchleiten der Gase und außerdem die isolierte Zuleitung zu einer der Sulfatschicht gegenüberstehenden Elektrode *E* aus Messingdrahtnetz hindurchführten. Die Dimensionen sind: Höhe der

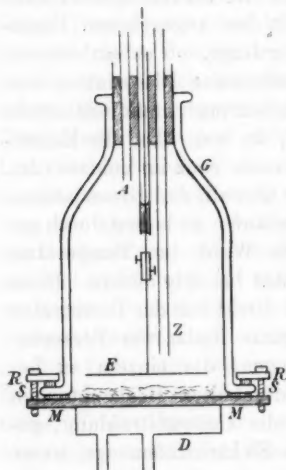


Fig. 1.

Glocke 10 cm, innerer Durchmesser 6 cm. Durchmesser des Drahtnetzes 4,5 cm; sein Abstand vom Boden war zwischen 0,5 und 1,0 cm. Die eine Glasröhre, welche je nach Bedarf trockenes oder feuchtes Gas in das Gefäß hineinführte, endigte dicht über dem Elektrodenetze. Zur Heizung wurde Wasserdampf verwandt, der in raschem Strome durch einen Kautschukschlauch aus einem metallenen Kessel entnommen wurde. Die Temperatur der Deckplatte der Dampfkammer und damit des Chininsulfates kann dabei annähernd gleich der Siedetemperatur des Wassers gesetzt werden. Wasserstoff wurde im

Kippschen Apparat aus Zink und 10 Proz. Schwefelsäure hergestellt, Kohlensäure ebenso aus Marmor und Salzsäure. Das Gas passierte eine Waschflasche mit Sodalösung zur Beseitigung mitgerissener Säure, und wurde dann entweder durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zum Trocknen geleitet oder durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und ein mit feuchter Wolle versehenes Rohr, in dem es mit Feuchtigkeit gesättigt wurde. Beide Zweige der Gasleitung waren durch Glashähne absperrbar. Hinter den Röhren vereinigten sie sich wieder und waren durch einen kurzen Kautschukschlauch mit der in das Entladungsgefäß hineinführenden Glasröhre verbunden. Die ganze später vervollkommnete Anordnung ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. Die Versuche ergaben folgendes:

Es wurden 0,322 g Chininsulfat in lockerer Schicht von ca. 2 mm Höhe und 55 mm Durchmesser benutzt. Der Abstand zwischen der Schicht und der Netzelektrode betrug etwa 8 mm. Das Elektrometer mitsamt der Netzelektrode wurde mit einer geriebenen Siegelackstange negativ geladen auf etwa 300 Volt, während das Elektrometergehäuse und die Dampf-

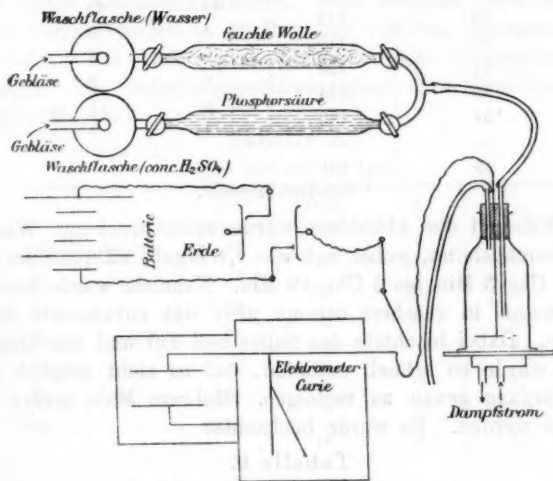


Fig. 2.

kammer mit dem Chininsulfat geerdet waren. War das Entladungsgefäß mit Luft oder mit Wasserstoff (trocken oder feucht), ruhend oder strömend gefüllt, so ergab sich wegen der Leitung durch die festen Isolatoren und infolge der normalen Leitfähigkeit der Gase ein Spannungsverlust pro Minute von etwa 4—5 Skt. im Mikroskop des Elektrometers oder etwa 3,6 Volt/Minute.

Wasserstoff: Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung 4,0 Skt./Minute. Beim Erhitzen und Durchleiten von trockenem Wasserstoff fand sich *ohne Leuchten* ein merkbar größerer Verlust, wie Tab. 5 zeigt. Darin bedeutet t die Zeit, s die abgelesenen Skalenteile, v die Entladungsgeschwindigkeit, bezogen auf die Minute als Zeiteinheit, d. h. den Spannungsverlust in einer Minute ausgedrückt in Skalenteilen, $v_{\text{corr.}}$ die Geschwindigkeit, vermindert um den normalen Verlust ohne Strahlung.

Tabelle 5.
Erhitzt auf 100° in Wasserstoff.

<i>t</i>	<i>s</i> (—)	<i>v</i>	<i>v</i> _{corr.}
49 Min.	39		
50	51	12	8
51	71	20	16
52	115	44	40
53	119	4	0
54	128	9	5
55	134	6	2
* 56	139	5	1
—	—	4	0
59	151		

* Erhitzen beendet.

Während des Abkühlens wurde weiter trockener Wasserstoff durchgeleitet, wobei sich $v = 4,4$ ergab, während der Zeit von 6 Uhr 3 Min. bis 6 Uhr 13 Min. Nunmehr wurde feuchter Wasserstoff in raschem Strome über das entwässerte Sulfat geleitet. Dabei leuchtete das Sulfat hell auf und das Elektrometer wurde so schnell entladen, daß es nicht möglich war, den Vorgang genau zu verfolgen. Mehrere Male mußte neu geladen werden. Es wurde beobachtet.

Tabelle 6.
Feuchter Wasserstoff bei 20°.

<i>t</i>	<i>s</i> (—)	Diff.	<i>v</i>	<i>v</i> _{corr.}
20 Min. 0 Sek.	9			
21 0	40	31	31	27
30	140	100	200	196
* 22 0	80			
15	160	80	320	316
* 23 10	60			
30	120	60	180	176
50	165	45	135	131
* 27 30	131			
28 0	134	3	6	2
30	136	2	4	0
29 0	—	2	2	0
30	138			

* bedeutet: neu geladen.

Beobachtet wurden also Entladungsgeschwindigkeiten von 320 Skt./Minute, und der gesamte beobachtete Ladungsverlust betrug 316 Skt. in der Zeit von 20 Min. 0 Sek. bis 23 Min. 50 Sek.; doch ist dies nur ein Teil des Gesamtverlustes, da während der Zeit der Neuladung nicht beobachtet werden konnte und von 23 Min. 50 Sek. bis 27 Min. 30 Sek. ebenfalls noch starke Entladung erfolgte. Beim Erhitzen hatte der gesamte Ladungsverlust in 10 Min. nur 112 Skt. betragen.

Luft. Die Luft wurde einem großen Gasometer entnommen. Die Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung war 4,3 Skt./Minute.

Tabelle 7.
Erhitzt auf 100° in Luft.

t	$s^{(-)}$	Diff.	v	$v_{\text{corr.}}$
30 Min. 30 Sek.	42			
31 0	53	11	22	17,7
32	86	33	33	28,7
33	95	9	9	4,7
34	102	7	7	2,7
35	108	6	6	1,7
*36	116	8	8	3,7
—	—	16	8	3,7
38	132			
—	—	25	6,8	2
41	157			

* Erhitzen beendet.

Tabelle 8.
Feuchte Luft bei 20°.

t	$s^{(-)}$	v	$v_{\text{corr.}}$
57 Min. 0 Sek.	30		
58	37	7	2,7
59	85	48	43,7
60	130	45	40,7
61	148	18	13,7
62	153	5	0,7
63	157	4	0
64	159	2	0

Auch hier ist der Ladungsverlust beim Überleiten von feuchter Luft größer als beim Erhitzen, doch sind die Geschwindigkeiten sowohl, wie auch die Gesamtverluste kleiner als bei Wasserstoff.

Kohlensäure: Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung 3,2 Skt./Minute.

Tabelle 9.

Erhitzt auf 100° in CO₂.

<i>t</i>	<i>s</i> (-)	<i>v</i>	<i>v</i> _{corr.}
31 Min.	25	12	8,8
32	37	6	2,8
33	43	6	2,8
34	49	5	1,8
35	54	5	1,8
36	59	6	2,8
37	65	7	3,8
* 38	72		

* Erhitzen beendet.

Beim Abkühlen geht die vergrößerte Entladungsgeschwindigkeit wieder auf den normalen Wert zurück.

Tabelle 10.

Feuchte CO₂ bei 20°.

<i>t</i>	<i>s</i> (-)	<i>v</i>	<i>v</i> _{corr.}
58 Min.	47		
59	70	23	19,8
—	—	25	21,8
61	120	18	14,8
62	138	12	8,8
63	150	8	4,8
64	158		
* 65	60	6	2,8
66	66	5	1,8
67	71	2	0
68	73		

* Neu geladen.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß sowohl die Entladungsgeschwindigkeit (Stromstärke) als auch die gesamte entladene Elektrizitätsmenge von der Art des umgebenden Gases abhängt. Vergleicht man die Ladungsverluste in 4 Min. miteinander, so ergibt sich

Tabelle 11.

	Ladungsverlust	
	Erhitzen	Feuchtes Gas
Wasserstoff	80 Skt.	über 316 Skt.
Luft	66	118
Kohlensäure	29 (34)	91 (103)

Die eingeklammerten Werte bei Kohlensäure gelten für die Zeit von 5 Min. Die Zahlen der Tab. 11 können nur als ziemlich rohe Näherungswerte gelten, zeigen aber eine deutliche

Abnahme von Wasserstoff gegen Kohlensäure hin. Ob diese Gase durch die Strahlung verschieden stark ionisiert werden, oder ob die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Luft und Kohlensäure so viel geringer ist, daß schon während der Wanderung im elektrischen Felde ein beträchtlich größerer Teil derselben durch Wiedervereinigung seine Ioneneigenschaft verliert, muß dahingestellt bleiben. Leuchten des Sulfates wurde während der Wasserabgabe bei 100° niemals beobachtet; offenbar bleibt die Intensität des emittierten Lichtes wegen zu geringer Intensität der Reaktion bei dieser Temperatur noch unter der Reizschwelle des Auges.

§ 4. Gewisse Anzeichen schienen mir darauf hinzudeuten, daß die *Geschwindigkeit* der chemischen Reaktion nicht nur die Stromstärke, sondern auch die gesamte entladene Elektrizitätsmenge beeinflußt. Eine Vermutung, die sich, wie ich gleich hinzufügen will, wohl nicht bestätigt hat. Es wurden Versuche in der Richtung angestellt, durch plötzliches mehr oder weniger starkes Erhitzen die Wasserabgabe schneller oder langsamer stattfinden zu lassen. Die Versuche wurden mit demselben Entladungsgefäß ausgeführt, das jedoch statt des flachen Bodens mit der Dampfkammer einen anderen Boden erhielt, dessen mittlerer Teil, aus dünnem Messingblech gebildet, nach unten etwa 1 cm vorsprang, so daß dieser Teil, in dem sich das Sulfat befand, bequem in ein Flüssigkeitsbad eingetaucht werden konnte. Zuerst wurde Paraffin benutzt, das jedoch oberhalb 150° so stark verdampfte, daß ich es durch die weniger flüchtige Stearinsäure ersetzte, die allerdings das Messing des Apparates etwas angreift. Von der Mitteilung der Beobachtungen sehe ich ab, weil dieselben durch Versuchsfehler so gestört worden sind, daß sie kein klares Bild geben. Der Hauptfehler entstand wie es scheint dadurch, daß die im unteren Teil des Apparates befindliche und beim Eintauchen in die heiße Flüssigkeit stark erhitze Luft aufsteigend den Siegellack erwärmte, mit dem der Stiel der Netzelektrode isoliert in ein Glasrohr eingekittet war. Die Leitfähigkeit des Siegellacks nahm dabei so stark zu, daß die Isolation nicht mehr ausreichte und der Ladungsverlust in unkontrollierbarer Weise vergrößert wurde. Die weiteren Versuche wurden deshalb alle mit der Dampfkammer am Entladungsgefäß aus-

geführt, die durch strömenden Wasserdampf auf annähernd 100° geheizt wurde. Um die Erwärmung des Siegelacks möglichst zu vermeiden, wurde der Dampfstrom, abgesehen von besonderen Fällen, nur kurze Zeit (5—10 Min., später regelmäßig nur 5 Min. lang) hindurchgeleitet, und darauf sofort kaltes Wasser statt des Dampfes zur Abkühlung hindurchgetrieben. Der aus der Dampfkammer austretende Dampf wurde in einem Kühlrohr kondensiert, damit er nicht in den Beobachtungsraum und das Elektrometer gelangte. Zur Entfernung des von dem Chininsulfat abgegebenen Wasserdampfes, der auch bei den kleinen Sulfatmengen von rund 0,25 g schon die Luft des Entladungsgefäßes gesättigt hätte, wurde während und nach dem Erwärmen ein kräftiger Strom trockener Luft mit Hilfe eines Gummiballgebläses durch das Gefäß getrieben. Die Luft wurde von außen durch ein Bleirohr zugeführt, dessen Mündung vor dem Fenster des Beobachtungsraumes lag. Zum Trocknen bez. Feuchtmachen derselben diente das früher beschriebene Doppelrohr mit wasserfreier Phosphorsäure bez. feuchter Wolle, das bei den Versuchen mit Wasserstoff und Kohlensäure benutzt wurde. Vor und nach jedem Versuch wurde die Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung bestimmt. Sie war sehr konstant, nahezu 2,5 Skt. in der Minute, wenn nicht der Siegelack erwärmt war, und dieser Wert ist deshalb bei Berechnung des auf die Strahlung allein entfallenden Ladungsverlustes zugrunde gelegt worden. Übrigens würden Abweichungen von $\pm 0,5$ Skt. nur Fehler geben, die innerhalb der übrigen Versuchsfehler bleiben.

Untersucht wurden: die gesamte Entladungsmenge bei Wasserabgabe (Erhitzen) und bei Wasseraufnahme (Durchleiten feuchter Luft) sowohl für positive wie für negative Ladung des Elektrometers, der Einfluß der Geschwindigkeit der Reaktion auf die Entladungsmenge, der Einfluß öfteren Erhitzens und Abkühlens, letzteres weil in früheren Versuchen „Ermüdungserscheinungen“ bei wiederholtem Gebrauch derselben Portion Sulfat aufzutreten schienen. Noch nicht untersucht ist der Einfluß der Spannung und des Elektrodenabstandes. Die Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Für sie alle gilt folgendes:

Das Elektrometer, ein Aluminiumblatt-Elektrometer nach

Curie, wurde mitsamt der Elektrode des Entladungsgefäßes von einer kleinen Akkumulatorenbatterie geladen, deren Spannung mit einem Thomson'schen elektrostatischen Hochspannungsvoltmeter gemessen war. Ein kleiner gut isolierter Stromschlüssel gestattete, momentanen Kontakt des Elektrometers mit der Batterie herzustellen und ersteres zu laden. Das Vorzeichen der Ladung ließ sich durch einen ebenfalls gut isolierenden Stromwender in der Zuleitung beliebig wählen. Die Anfangsspannung betrug etwa 270 Volt (Skalenteil 70 des Okularmikrometers am Elektrometer). Nach jedesmaligem Sinken auf 235 Volt (Skalenteil 120) wurde durch kurzes Niederdrücken des Schlüssels neu geladen. Zuweilen wurde schon bei höherer (240—250 Volt) oder auch erst bei niedrigerer Endspannung (230 Volt) neu geladen. Durch diese Art des Vorgehens kommt eine gewisse Unsicherheit in die Beobachtungen. Einerseits ist es bei großer Entladungsgeschwindigkeit schwer, die Neuladung im richtigen Augenblick vorzunehmen, und während der Dauer des Kontaktes ist überhaupt jede Beobachtung unmöglich; andererseits ist das Intervall von 270 bis 235 Volt noch zu groß, als daß man den Einfluß der Verschiedenheit der Spannungen auf die Stromstärke vernachlässigen könnte; letzteres ist besonders dann der Fall, wenn die Stromstärke nicht proportional der Spannung ist, sondern schneller wächst. Doch gaben Versuche mit kleinerem Intervall und öfterer Ladung weniger gute Resultate, so daß ich es vorzog, die erwähnte Unsicherheit in Kauf zu nehmen, die außerdem bei allen Versuchen in annähernd gleicher Weise auftritt.

Zwei Sätze von Beobachtungsreihen mit verschiedenen Chininsulfatfüllungen wurden gemacht, die beide in den Tab. 12 bis 17 vollständig wiedergegeben sind, der erste mit 0,241 g Sulfat, der zweite mit 0,266 g. Angegeben ist in den Tabellen die Nummer der Beobachtungsreihe, das Vorzeichen der Ladung, und darauffolgend der in 5, 10, 15, 20 und 25 Minuten beobachtete Spannungsabfall in Skalenteilen des Okularmikrometers, dem die entladene Elektrizitätsmenge proportional ist. Dabei ist in dem Beobachtungsintervall 1 Skt. = 0,700 Volt. Die Entladungsmenge ist bereits reduziert auf die Wirkung der Strahlung allein, indem von den tatsächlich beobachteten Werten die auf Entladung ohne Strahlung fallenden Werte

abgezogen sind. In den Tabellen, die sich auf die Erhitzung beziehen, ist außerdem die Dauer des Dampfstromes angegeben, in den anderen die Geschwindigkeit des feuchten Luftstromes, ob langsam oder schnell. Die Numerierung der Beobachtungsreihen gibt zugleich ihre zeitliche Aufeinanderfolge an, doch sind die Versuche zum Teil nicht unmittelbar hintereinander, sondern an verschiedenen Tagen gemacht. Immer aber ist die auf eine Erhitzung mit Wasserabgabe folgende Reihe mit Wasseraufnahme in unmittelbarem Anschluß an jene gemacht. Die Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung ist überall zu 2,5 Skt./Minute bei der Berechnung angenommen worden.

Entladungsmenge für 0,241 g Chininsulfat.

Tabelle 12.

Entladung bei Wasserabgabe; Temp. 100°.

Dampfstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.
30 Min.	18	—	30,5	*39
1 Stde. 30 "	21	—	26	*37,5
8 "	24	—	20,5	*27
6 "	26	—	20	*35
5 "	41	—	17,5	17,5
6 "	44	—	17,5	17
6 "	46	—	15	14

Tabelle 13.

Entladung bei Wasseraufnahme; Temp. 20°.

Luftstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.
mäßig	19	—	197,5	218,5	241,5	260
schnell	22	—	199,5	210	232,5	239,5
"	25	—	186,5	204	220	228,5
"	27	—	169,5	188	202	205,5
"	42	—	148,5	156	162	162
langsam	45	—	—	—	—	160,5
schnell	47	—	147,5	153,5	155	157

Tabelle 14.

Entladung bei Wasserabgabe; Temp. 100°.

Dampfstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.
8 Min.	30	+	21,5	28
7 "	33	+	17,5	20
7 "	35	+	17,5	21
5 "	38	+	16	15,5

Tabelle 15.

Entladung bei Wasseraufnahme; Temp. 20°.

Luftstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
schnell	31	+	109,5	135,5	140,5	145,5	145,5
langsam	34	+	—	—	—	114	120,5
schnell	36	+	100	107	111,5	111,5	110,5
sehr schnell	39	+	91,5	96,5	98,5	97	—

Die mit * bezeichneten Werte der Reihen 18 und 21 in Tab. 12 sind sicher zu groß, weil wegen der Erwärmung des Siegellacks die Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung bereits größer als 2,5 Skt./Min. war, ungefähr 4,5 Skt./Min. Dasselbe gilt in geringerem Grade auch von den entsprechenden Werten der Reihen 24 und 26. Auch bei den zugehörigen Reihen 19 und 22 der Tab. 13 sind durch diesen Umstand die Werte zu groß, besonders die Werte für 15 und 20 Minuten. Der Fehler wird natürlich mit wachsender Zeit immer größer, da ja die erforderliche Korrektur proportional der Zeit wächst.

Entladungsmenge für 0,266 g Chininsulfat:

Tabelle 16.

Entladung bei Wasserabgabe; Temp. 100°.

Dampfstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.
5 Min. *	54	—	42	43,5	46	46
5	56	—	35	37	39	38,5
5	58	—	29,5	30	33	33
5	60	—	19	30,5	36	40
5	62	—	29,5	30,5	31	30,5
5	64	—	26	25,5	27	26,5
5	66	—	26	25,5	28,5	30,5
5	68	—	24,5	26	30	30
5	70	—	25,5	26,5	30	30,5
5	72	—	20	21	23,5	26
5	74	—	20	21,5	23	24,5
5	76	—	23	23,5	24	24,5
90	78	—	20	21,5	—	—
5	80	—	25,5	28	32,5	30,5
5	82	—	31	32,5	36	36
5	86	—	26,5	32	37,5	—
5 Min.	84	+	24,5	26,5	31	31,5

Tabelle 17.

Entladung bei Wasseraufnahme; Temp. 20°.

Luftstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.
schnell	55	—	175,5	176	177,5	177,5
„	57	—	196	196,5	196,5	197,5
„	59	—	219,5	219	220	220,5
sehr schnell	61	—	191	192,5	196	194,5
schnell	63	—	195	199	201	199,5
„	65	—	198,5	202	202,5	200,5
sehr schnell	67	—	186	187	186,5	190
„	69	—	186	187	193,5	193,5
schnell	71	—	191,5	194	200,5	201
„	73	—	184,5	187,5	193	193
„	75	—	185,5	190	195,5	195
„	77	—	194	198,5	200	200
„	79	—	215,5	227,5	236	246,5
„	81	—	181	185	191	191,5
„	83	—	187,5	190	196,5	—
schnell	85	+	104,5	113,5	119,5	—

Aus $\S 6$ in den Tabellen mitgeteilten Beobachtungsmaterial ergibt sich folgendes:

1. Die Übereinstimmung der verschiedenen Beobachtungsreihen untereinander ist im allgemeinen befriedigend; doch kommen Abweichungen vor, für die sich zunächst keine Erklärung geben läßt. In einigen Fällen aber kann man doch einen wahrscheinlichen Grund angeben. So sind die hohen Werte der Reihe 79 in Tab. 17 vielleicht darauf zurückzuführen, daß die vorhergehende Erwärmung sehr lange (90 Min.) dauerte. Das würde darauf hindeuten, daß während der sonst üblichen Dauer des Dampfstromes (5 Min.) noch nicht alles Wasser ausgetrieben wurde. Auch Reihe 19 und 22, sowie 25 und 27 in Tab. 13 sprechen für diese Erklärung. Man erhält aber, wie ein Blick zeigt, mit der kürzeren Erhitzungsdauer ganz gut vergleichbare Resultate.

2. Die Menge der entladenen Elektrizität ist bei Wasserabgabe durch Erhitzen weit kleiner als bei Wasseraufnahme infolge Zuleitung feuchter Luft. Für *negative* Ladung ergibt

sich ungefähr das Verhältnis 30 : 200, bei *positiver* etwa 30 : 120. Diese Werte genauer auszurechnen scheint zwecklos.

3. Bei *negativer* Ladung der dem Chininsulfat gegenüberstehenden Elektrode ist die gesamte Entladungsmenge bedeutend größer als bei *positiver*, wenigstens bei Wasseraufnahme. Bei Wasserabgabe scheint kein großer Unterschied vorhanden zu sein. Über diesen Punkt geben die speziell hierfür bestimmten Reihen 82—86 und 38—42 Auskunft. Die folgende kleine Tabelle, deren Werte den Tab. 12—17 entnommen sind, dient zur Übersicht. Die Entladungsmenge ist durch e^+ und e^- bezeichnet.

Tabelle 18.

Wasseraufnahme					Wasserabgabe					
Entl.-Zeit	Reihe	Ladung	e	$\frac{e^-}{e^+}$	Entl.-Zeit	Reihe	Ladung	e	$\frac{e^-}{e^+}$	
Min.	42	—	156	} 1,62	Min.	41	—	17,5	} 1,13	
10	39	+	96,5		10	38	+	15,5		
10	83	—	190	} 1,68	10	82 u. 86	—	32,5	} 1,23	
	85	+	113,5			84	+	26,5		
					5	82 u. 86	—	28,8	} 1,18	
						84	+	24,5		

Der Quotient e^-/e^+ für die Entladung bei Wasserabgabe ist unsicher, da schon verhältnismäßig kleine Änderungen der Absolutwerte von e ihn beträchtlich schwanken lassen. Das Resultat stimmt im übrigen qualitativ mit dem Gatesschen überein. Dort wurde das Chininsulfat selbst auf einer isolierten Metallplatte geladen, einer Elektrometerplatte gegenübergestellt und beobachtet, daß die Stromstärke bei positiver Ladung des Sulfates größer war als bei negativer. Die Feldrichtung, bei der Miss Gates stärkere Entladung fand, stimmt also mit derjenigen überein, bei der ich ebenfalls eine größere Entladungsmenge beobachtete.

4. Die Entladungsmenge ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Reaktion. Die unmittelbar aufeinander folgenden Beobachtungsreihen 45 und 47 (Tab. 13) bei negativer,

Tabelle 17.

Entladung bei Wasseraufnahme; Temp. 20°.

Luftstrom	Reihe	Ladung	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.
schnell	55	—	175,5	176	177,5	177,5
„	57	—	196	196,5	196,5	197,5
„	59	—	219,5	219	220	220,5
sehr schnell	61	—	191	192,5	196	194,5
schnell	63	—	195	199	201	199,5
„	65	—	198,5	202	202,5	200,5
sehr schnell	67	—	186	187	186,5	190
„	69	—	186	187	193,5	193,5
schnell	71	—	191,5	194	200,5	201
„	73	—	184,5	187,5	193	193
„	75	—	185,5	190	195,5	195
„	77	—	194	198,5	200	200
„	79	—	215,5	227,5	236	246,5
„	81	—	181	185	191	191,5
„	83	—	187,5	190	196,5	—
schnell	85	+	104,5	113,5	119,5	—

Aus dem in den Tabellen mitgeteilten Beobachtungsmaterial ergibt sich folgendes:

1. Die Übereinstimmung der verschiedenen Beobachtungsreihen untereinander ist im allgemeinen befriedigend; doch kommen Abweichungen vor, für die sich zunächst keine Erklärung geben läßt. In einigen Fällen aber kann man doch einen wahrscheinlichen Grund angeben. So sind die hohen Werte der Reihe 79 in Tab. 17 vielleicht darauf zurückzuführen, daß die vorhergehende Erwärmung sehr lange (90 Min.) dauerte. Das würde darauf hindeuten, daß während der sonst üblichen Dauer des Dampfstromes (5 Min.) noch nicht alles Wasser ausgetrieben wurde. Auch Reihe 19 und 22, sowie 25 und 27 in Tab. 13 sprechen für diese Erklärung. Man erhält aber, wie ein Blick zeigt, mit der kürzeren Erhitzungsdauer ganz gut vergleichbare Resultate.

2. Die Menge der entladenen Elektrizität ist bei Wasserabgabe durch Erhitzen weit kleiner als bei Wasseraufnahme infolge Zuleitung feuchter Luft. Für *negative* Ladung ergibt

sich ungefähr das Verhältnis 30 : 200, bei *positiver* etwa 30 : 120. Diese Werte genauer auszurechnen scheint zwecklos.

3. Bei *negativer* Ladung der dem Chininsulfat gegenüberstehenden Elektrode ist die gesamte Entladungsmenge bedeutend größer als bei *positiver*, wenigstens bei Wasseraufnahme. Bei Wasserabgabe scheint kein großer Unterschied vorhanden zu sein. Über diesen Punkt geben die speziell hierfür bestimmten Reihen 82—86 und 38—42 Auskunft. Die folgende kleine Tabelle, deren Werte den Tab. 12—17 entnommen sind, dient zur Übersicht. Die Entladungsmenge ist durch e^+ und e^- bezeichnet.

Tabelle 18.

Wasseraufnahme					Wasserabgabe				
Entl.-Zeit	Reihe	Ladung	e	$\frac{e^-}{e^+}$	Entl.-Zeit	Reihe	Ladung	e	$\frac{e^-}{e^+}$
Min.					Min.				
10	42	—	156	1,62	10	41	—	17,5	1,13
	39	+	96,5			38	+	15,5	
10	83	—	190	1,68	10	82 u. 86	—	32,5	1,23
	85	+	113,5			84	+	26,5	
					5	82 u. 86	—	28,8	1,18
						84	+	24,5	

Der Quotient e^-/e^+ für die Entladung bei Wasserabgabe ist unsicher, da schon verhältnismäßig kleine Änderungen der Absolutwerte von e ihn beträchtlich schwanken lassen. Das Resultat stimmt im übrigen qualitativ mit dem Gatesschen überein. Dort wurde das Chininsulfat selbst auf einer isolierten Metallplatte geladen, einer Elektrometerplatte gegenübergestellt und beobachtet, daß die Stromstärke bei positiver Ladung des Sulfates größer war als bei negativer. Die Feldrichtung, bei der Miss Gates stärkere Entladung fand, stimmt also mit derjenigen überein, bei der ich ebenfalls eine größere Entladungsmenge beobachtete.

4. Die Entladungsmenge ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Reaktion. Die unmittelbar aufeinander folgenden Beobachtungsreihen 45 und 47 (Tab. 13) bei negativer,

sowie 34 und 36 (Tab. 15) bei positiver Ladung zeigen, daß man bei langsamem Überleiten von feuchter Luft dieselbe Gesamtmenge entladener Elektrizität erhält wie bei schnellem Überleiten. Die Abweichungen liegen durchaus innerhalb der auch sonst beobachteten Fehlergrenzen.

Die Entladungsgeschwindigkeit, d. h. die Stromstärke, ist dabei jedoch sehr verschieden. Während bei sehr raschem

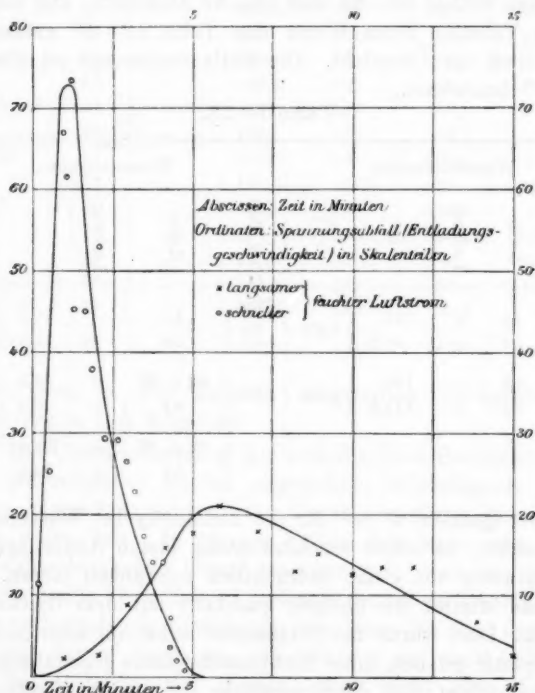


Fig. 3.

Luftstrom Entladungsgeschwindigkeiten bis zu 170 Skt./Minute beobachtet wurden, war das Maximum bei Reihe 45 mit langsamem Strom 24 Skt./Minute unkorrigiert. Die Kurven in Fig. 3 geben den Verlauf der Entladungsgeschwindigkeit¹⁾ für

1) Die Ordinaten stellen den Spannungsabfall pro Minute dar.

die Reihen 45 und 47; ihre Gestalt ist nach dem Gesagten natürlich nicht charakteristisch für die Art der Strahlung, da sie ja durch Variieren der Dampfzufuhr beliebig geändert werden kann.

5. Tab. 17 zeigt recht gute Konstanz der Entladungsmenge von Anfang der Beobachtungen bis zu Ende. In Tab. 16 (bei Wasserabgabe) ist diese Konstanz viel weniger gut. Von dem hohen Wert 46 bei der ersten Erhitzung sinkt die entladene Menge allmählich herab, scheint dann aber ebenfalls annähernd konstant zu bleiben. Anders ist es jedoch bei den früheren Reihen in den Tab. 12—15. Hier zeigt sich ganz deutlich eine allmähliche Abnahme der Entladungsmenge sowohl bei Wasseraufnahme wie bei Abgabe. Auch wenn man in den Reihen 19 und 22 zur Berechnung der Korrektur die Entladungsgeschwindigkeit ohne Strahlung größer als 2,5 Skt./Min. annimmt, und berücksichtigt, daß infolge längerer Erwärmung das Wasser vollständiger ausgetrieben war, so bleiben die Werte doch immer noch größer als die später (Reihe 45 und 47) beobachteten. Man könnte hierin also eine Bestätigung der früher geäußerten Vermutung sehen, daß das Chininsulfat bei längerem Gebrauch Ermüdungserscheinungen zeigt. Es scheint mir aber im Hinblick auf die späteren mit großer Sorgfalt gemachten Beobachtungen der Tab. 16 und 17 zweifelhaft, ob diese Erklärung richtig ist und ob nicht eher anzunehmen ist, daß — vielleicht infolge zu langsamen Strömens der trockenen Luft beim Erhitzen — die Wasseraustreibung ungenügend erfolgte. Dieser Punkt bleibt also vorläufig unentschieden.

6. Die Entladungsmenge in absolutem Maß ergibt sich leicht aus dem Reduktionsfaktor des Elektrometers und der Kapazität des ganzen geladenen Systems. In dem Beobachtungsbereich war 1 Skt. = 0,7 Volt. Die Kapazität wurde durch Ladungsteilung bestimmt, indem das Elektrometer mit der Entladungselektrode auf ein bestimmtes Potential geladen, isoliert und darauf an einen gut isolierenden Plattenkondensator mit Luft als Dielektrikum angelegt wurde, dessen Kapazität eine passende Größe besaß. Diese wurde aus den Dimensionen des Kondensators nach der Kirchhoffschen Formel berechnet zu $c = 15,8 \text{ cm} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ Mikrof.}$ Die Kapazität des Elektrometers + Entladungselektrode war 2,53 mal

so groß d. h. 40,0 cm oder $44,5 \cdot 10^{-6}$ Mikrof. Danach ergibt sich die Entladungsmenge für 0,266 g Chininsulfat bei Wasseraufnahme, die nach Tab. 17 etwa 200 Skt. beträgt, in praktischem Maß $e = 200 \cdot 0,7 \cdot 44,5 \cdot 10^{-12} = 6,23 \cdot 10^{-9}$ Coulomb.

Für 1 g Sulfat wird also die Entladungsmenge unter denselben Umständen

$$E = 23,4 \cdot 10^{-9} \text{ Coulomb}$$

oder mit Rücksicht auf die ziemlich weiten Fehlergrenzen rund $24 \cdot 10^{-9}$ Coulomb. In konstantem Strom während 10 Min. entladen, würde diese Menge eine Stromstärke von etwa $4 \cdot 10^{-11}$ Amp. geben. Die Größenordnung ist also ungefähr dieselbe, die Miss Gates beobachtet hat. Doch sind die tatsächlich von mir beobachteten Stromstärken bei schnellem Verlauf der Reaktion weit größer.

Heidelberg, im September 1905, Physik. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 20. September 1905.)

3. *Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod¹⁾;* von W. Matthies.

§ 1.

Nachdem in der letzten Zeit ausführliche Messungen über das Anfangspotential (A.P. nach Röntgen), das Minimalpotential²⁾ (M.P.), sowie das Funkenpotential³⁾ in homogenen Feldern an den Halogenen Chlor, Brom, Jod ausgeführt worden sind, dürfte die Mitteilung der Ergebnisse der Potentialmessungen bei der Glimmentladung in den genannten Gasen nicht ohne Interesse sein. Letztere Versuche bilden in gewisser Beziehung die Fortsetzung der Untersuchungen, die ich auf Veranlassung des von Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann zwecks Feststellung des Potentialgradienten auf der ungeschichteten, positiven Säule, des Anodenfalles und endlich des Kathodenfalles in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 angestellt habe.⁴⁾

Bei der Mitteilung jener Arbeit habe ich ausführlich die benutzten Meßmethoden etc. angegeben, so daß ich an dieser Stelle von deren Beschreibung absehen kann.

§ 2. Versuchsanordnung.

a) Für Chlor und Brom.

Die Versuchsanordnung war bei Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits eine wesentlich verschiedene; deshalb müssen dieselben gesondert besprochen werden. Brom besitzt bei gewöhnlicher Temperatur bereits einen Dampfdruck von etwa 150 mm Hg nach Ramsay und Young⁵⁾; beschickt

1) Die Ergebnisse der Potentialmessungen im Joddampf sind bereits kurz mitgeteilt (Sitzungsber. d. physiko-mediz. Sozietät zu Erlangen 37. 1905).

2) E. Warburg, Verhandl. VII. Jahrg. Nr. 10. 1905 u. Ann. d. Phys. 18. p. 128. 1905.

3) F. Ritter, Ann. d. Phys. 14. p. 118. 1904.

4) W. Matthies, Ann. d. Phys. 17. p. 675. 1905; Verhandl. 13. p. 189. 1905.

5) W. Ramsay u. S. Young, Journ. Chem. Soc. 49. p. 453. 1886.

man daher das Entladungsrohr nach der von Goldstein¹⁾ angegebenen Methode, indem man Brom in dünnwandigen Glas-kügelchen einschmilzt und dieselben im evakuierten, abgeschmolzenen Entladungsrohr durch irgendwelche Manipulation zersprengt, so muß man, um einen für das Zustandekommen einer Glimmentladung genügend tiefen Dampfdruck zu erhalten, ein mit dem Rohr verbundenes Ansatzrohr in eine Kältemischung von etwa -80° bringen, wie man sie durch Mischung von fester Kohlensäure mit Äther erhält. Solange nun im Rohr noch flüssiges oder dampfförmiges Brom unter höherem Druck vorhanden ist, muß dasselbe nach dem abgekühlten Ansatzrohr hindestillieren, und zwar so lange, bis an allen Stellen der gleiche, durch die Temperatur der Kältemischung bedingte tiefe Druck herrscht. Dieser Methode bediente sich A. Kalähne anlässlich seiner spektralanalytischen Untersuchung des Bromdampfes in Geisslerschen Röhren.²⁾ Da ich nun Potentialmessungen im Glimmstrom bei verschiedenen Drucken anstellen wollte, hätte ich Kältemischungen von verschiedener Temperatur anwenden müssen. Erstens ist es außerordentlich schwer, in den in Betracht kommenden Intervallen wirklich konstante Temperaturen zu erhalten, zweitens sind aber die Dampfdrucke nur bis zu einer Temperatur von $-16,65^{\circ}$ bekannt³⁾; ich habe daher von dieser einfachen Methode absehen müssen. Das Entladungsrohr wurde vielmehr mit ungesättigtem Bromdampf gefüllt, dessen Druck direkt bestimmt wurde; die Versuchsanordnung, die für Chlor und Brom nahezu die gleiche ist, gibt Fig. 1 in schematischer Darstellung wieder, sie wurde zum Teil mit verschiedenen Abänderungen der von F. Ritter⁴⁾ benutzten nachgebildet. Das Entladungsrohr P hatte dieselbe Form wie die bei der Untersuchung über die Glimmentladung in den Quecksilberhaloidverbindungen benutzten Röhren. Es enthielt wiederum fünf dünne Platinsonden und zwei 0,2 cm dicke, 5 bez. 2,5 cm lange, zylindrische, dem Rohr konaxial gerichtete Platindrahteletroden, von denen die längere

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 1886; Beibl. 14. p. 616. 1890.

2) A. Kalähne, Wied. Ann. 65. p. 825. 1898.

3) W. Ramsay u. S. Young, Journ. chem. soc. 49. p. 453. 1886.

4) F. Ritter, l. c.

stets als Kathode diente. Sonden und Elektroden standen durch angelötete Kupferdrähte in leitender Verbindung mit den gläsernen Quecksilbernäpfchen eines Paraffinblockes. Durch diese konnte ein schneller und sicherer Kontakt der auf ihr Potential zu messenden Teile mit dem Elektrometer hergestellt werden. *O* und *Q* (Fig. 1) sind mit chemisch reinem Phosphorpentoxyd gefüllte

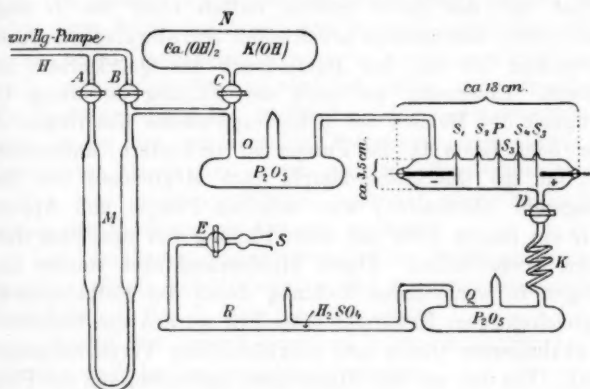


Fig. 1.

Trockengefäße, *R* ist ein dem gleichen Zweck dienendes, etwa 0,75 m langes, mit reiner, ausgekochter, konzentrierter Schwefelsäure nahezu ganz angefülltes Rohr, das mittels einer bei *K* angebrachten, gut federnden feinen Kapillare geneigt oder horizontal gestellt werden konnte; *N* ist endlich ein mit kleinen Stücken von Kalium- und Calciumhydroxyd gefülltes Absorptionsgefäß.

Die Druckmessung geschah mit einem Schwefelsäuremanometer *M*; die bei diesem verwendete Schwefelsäure war als chemisch rein bezogen und durch mehrstündiges Auskochen von absorbierten Gasen befreit. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,839, was einer Konzentration von 99 Gewichtsprozenten entspricht.¹⁾ Die Niveaudifferenz der rückseitig passend durch eine Glühlampe beleuchteten Menisken in den beiden Schenkeln wurde an zwei von Zeiss bezogenen, in halbe Millimeter geteilten, an den Manometerröhren befestigten Glasskalen unter Benutzung eines „kurzsichtigen Fernrohres“ abgelesen. Da

1) Physikalisch chemische Tabellen von Landolt-Börnstein p. 197.

$\frac{1}{3}$ Teilstrich der Skala ohne Schwierigkeit genau geschätzt werden konnte, also $\frac{1}{6}$ mm, so ließ sich der Druck demnach bis auf 0,04 mm Hg genau berechnen, was für den vorliegenden Zweck vollkommen genügte.

Bei der Herrichtung der Entladungsröhren zum Versuch wurden zunächst sämtliche Hähne bis auf denjenigen bei *E* geöffnet und das ganze System mittels einer bei *H* angeschmolzenen, automatisch arbeitenden Sprengelschen Quecksilberpumpe bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers ausgepumpt. Einerseits, um nach der Füllung ein durch Undichtigkeit des Hahnes bei *B* hervorgerufenes Eindringen von Chlor oder Brom in die Pumpe zu verhindern, andererseits aber, um die Quecksilberdämpfe nach Möglichkeit vom Entladungsrohr abzuhalten, war zwischen Pumpe und Apparat bei *H* ein langes Rohr mit einer Füllung von unechtem Goldschaum eingeschaltet. Durch Hindurchschicken starker Entladungen in wechselnder Richtung durch das Entladungsrohr bei gleichzeitigem Erwärmen desselben wurden die Elektroden von okkludierten Gasen und oberflächlichen Verunreinigungen befreit. Um den an den Glaswänden haftenden, von der Phosphorsäure, dem Kalium- und Calciumhydroxyd, sowie den von der Schwefelsäure absorbierten Gasresten die Möglichkeit zu geben, sich loszulösen, wurde der Apparat 1—2 Tage im evakuierten Zustande sich überlassen. Vor allem gab die Schwefelsäure, obgleich sie, wie eingangs erwähnt, sorgfältig ausgekocht war, im hohen Vakuum noch sehr viel Gase ab. Erst nachdem an dem mit der Pumpe in Verbindung stehenden McLeod'schen Manometer keine Druckzunahme mehr zu konstatieren und das System wieder vollkommen ausgepumpt war, wurden die Hähne bei *A*, *B*, *C* und *D* verschlossen und das vorher horizontal stehende Trockenrohr *R* soweit geneigt, daß das bei *S* eingelassene Gas die Schwefelsäure langsam durchstreichen mußte. In *Q* blieb das Gas eine Zeitlang über der Phosphorsäure stehen, die die letzten Spuren von Wasserdampf absorbierte; durch die Kapillare *K* und den Hahn *D* trat endlich das getrocknete Gas langsam in das Entladungsrohr. Durch passendes Öffnen und Schließen der Hähne bei *C* und *D* läßt sich jeder beliebige Druck im Rohr herstellen, soweit er für die Ausbildung einer Glimmentladung in Betracht kommt.

Das Chlor wurde auf zwei gänzlich verschiedenen Wegen dargestellt, entweder elektrolytisch aus verdünnter Lösung von HCl oder NaCl , oder aber auch durch Erhitzen von Goldchlorid¹⁾, das als chemisch rein von Kahlbaum im zugeschmolzenen Röhrchen bezogen worden war. Im ersteren Falle war die selbstverständlich nur Glasteile enthaltende Zersetzungszelle, im zweiten Falle der mit Goldchlorid gefüllte Ballon durch einen Schliff bei S mit dem Apparat verbunden. Wurde letztere Darstellungsweise benutzt, so wurde natürlich der das AuCl_3 enthaltende Ballon zunächst völlig mit ausgepumpt. Wie Vorversuche ergaben, mußte das Kahlbaumsche Präparat, bevor es zu den vorliegenden Versuchen geeignet war, von absorbierten Gasen und einem geringen Wassergehalt befreit werden, was durch sorgfältiges, mehrfach wiederholtes Sublimieren der Substanz im Vakuum geschah.

Die Einführung ungesättigten, reinen Bromdampfes in den Apparat erfolgte mit Hilfe der in Fig. 2 gezeichneten einfachen Vorrichtung. Bei V war dieselbe durch einen Schliff mit dem Apparat in S verbunden, der Hahn bei Y wurde verschlossen, durch Z flüssiges, ebenfalls von Kahlbaum herrührendes Brom eingeführt und darauf Z selbst abgeschmolzen. Eine bei W angeschlossene Körtingsche Wasserstrahlpumpe sog zunächst das Gemisch von Luft und Bromdampf durch den bei X geöffneten Hahn fort; bei der außerordentlich lebhaften Verdampfung von Brom — schon nach wenigen Minuten überzog sich der untere Teil von T mit einer dicken Reifschicht — ist anzunehmen, daß nach nicht allzu langer Zeit bereits sämtliche Luftreste mit fortgesogen werden und man eine reine Bromatmosphäre erhält. Um etwaige, im Ansatz bei Y vorhandene Luftreste zu entfernen, wurde der Apparat einige Stunden stehen gelassen, so daß eine völlige Mischung durch Diffusion stattfinden mußte und dann der Bromdampf wieder für einige Minuten durch X abgesogen. Letztere Maßnahme wurde einige 5—6mal wieder-

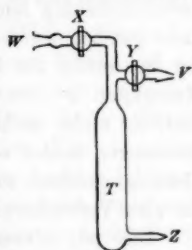


Fig. 2.

1) Vgl. M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung v. Gasen p. 47.

holt, um ganz sicher eine reine Dampfatmosphäre in T' zu haben.

b) Für Jod.

Da der Dampfdruck von Jod bei Zimmertemperatur nur einige hundertstel Millimeter Hg beträgt, so mußten die in nachfolgender Weise mit Jod gefüllten Röhren erhitzt werden, um so die gewünschte Dampfdichte zu erzeugen. Hierzu wurde der in der früheren, eingangs erwähnten Arbeit genau von mir beschriebene elektrische Ofen benutzt. Die Temperatur der Entladungsröhren wurde mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes gemessen. Da Bäder von verhältnismäßig tiefer Temperatur benötigt wurden, mußte, um dieselben so konstant zu bekommen, wie es für Potentialmessungen erforderlich ist, besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, daß sowohl Zimmertemperatur als Heizstrom wesentliche Schwankungen nicht zeigten. Ersteres war in meinem, im Parterre des Erlanger Instituts nach NW. belegenen Arbeitszimmer verhältnismäßig leicht dadurch zu erreichen, daß das Zimmer nicht geheizt wurde. Das am Tage unausbleibliche Schwanken der Spannung des Institutsstromes umging ich, indem ich nur Messungen in den Abendstunden ausführte, in welchen im Institut nicht mehr gearbeitet wurde. Im übrigen wurden Messungen immer erst dann gemacht, wenn die Temperatur des Entladungsrohres soweit konstant war, daß sie sich während der für eine Versuchsreihe nötigen Zeit um höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$ änderte.

Die mit einem U-förmigen Ansatzrohr versehenen Entladungsröhren hatten die gleiche Gestalt wie in Fig. 1; nachdem dieselben in bekannter Weise sorgfältig gereinigt worden waren, wurden sie an die Sprengelpumpe angeschmolzen, das U-Rohr verschlossen, in einem Heizkasten einige Stunden auf $350-370^{\circ}$ erhitzt und gleichzeitig vollkommen luftleer gemacht. Daß die Elektroden in der vorher beschriebenen Art gereinigt wurden, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Nachdem trockener, staubfreier Stickstoff in den Apparat gelassen war, wurde der Heizkasten entfernt, in das geöffnete U-Rohr eine genügende Menge von dem im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrten, vorher gesondert im Vakuum durch mehrfaches Sublimieren gereinigten Jod eingeführt, das U-Rohr wieder zugeschmolzen und in eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther gebracht.

Darauf wurde bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers evakuiert, das Jod in das Entladungsrohr hineindestilliert und schließlich sowohl U-Rohr als auch Entladungsrohr abgeschmolzen. Ein zwischen letzterem und der Pumpe eingeschaltetes Rohr mit unechtem Goldblatt verhinderte den Hinübertritt von Joddampf in die Hg-Pumpe; daß jenes umgekehrt nicht die Quecksilberdämpfe vollkommen vom Entladungsraum abzuhalten vermochte, zeigte die spurenweise Bildung von Quecksilberjodid, was bei den vorliegenden Versuchen jedoch nicht schadete, da der Dampfdruck der Verbindung bei den zur Verwendung kommenden Temperaturen noch außerordentlich tief ist. Wurde die zuerst von Cornu angegebene Methode zur Abhaltung von Hg-Dämpfen durch weiteres Vorschalten eines Rohres mit Kupfer-Schwefel-Kupferfüllung benutzt, so war die Bildung von HgJ_2 so schwach, daß letzteres mit Sicherheit nicht mehr nachweisbar war.¹⁾

§ 3. Allgemeines über die Glimmentladung in den Halogenen.

Die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod ist dem Wesen nach derjenigen elementarer Gase und der Dämpfe der Quecksilberhaloidverbindungen analog. Alle drei zeigen die typischen Entladungserscheinungen: die leuchtende Anodenschicht, die positive Lichtsäule, den Faradayschen dunklen Raum, das negative Glimmlicht, den dunklen Hittorfschen Kathodenraum und gelegentlich die schwach leuchtende Kathodenschicht. Eine Schichtung des positiven Lichtes tritt zwar relativ selten auf, wurde jedoch bei allen drei deutlich beobachtet. Warum letzteres von A. Kalähne²⁾ bei seinen Versuchen nicht konstatiert wurde, vermag ich nicht anzugeben, um so weniger, als die Dimensionen der von ihm und mir benutzten Entladungsröhren nicht erheblich von einander abweichen. Der Faradaysche dunkle Raum ist wesentlich kleiner als im Stickstoff, während die übrigen Gebilde normale Dimensionen haben.

a) Chlor.

Im Chlor zeigt das positive Licht bei tiefen Drucken eine fahle weiß-grüne, bei höheren Drucken dagegen eine intensiv

1) Vgl. W. Matthies, Ann. d. Phys. 17. p. 679. 1905.

2) A. Kalähne, Wied. Ann. 65. p. 825. 1898.

grüne Färbung. Das Spektrum des positiven Lichtes ist das bekannte Bandenspektrum mit den charakteristischen Linien. Besonders erwähnt sei die außergewöhnlich starke Fluoreszenz des Glases bei tiefen Drucken, sowie das starke Nachleuchten des Glases im Chlor, das fast immer beobachtet werden konnte. Die Bedingungen für das Auftreten derselben scheinen jedoch komplizierter Natur zu sein und von nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten abzuhängen. In einigen Fällen blieb das Nachleuchten nämlich vollständig aus, ohne daß bemerkbare Veränderungen in den äußeren Bedingungen eingetreten wären. Kathode und Anode blieben vollkommen blank und wurden an keiner Stelle, selbst nach mehrtägigem Gebrauch angegriffen; dagegen trat eine Reaktion zwischen dem zerstäubten Platin der Elektroden und dem Chlor an den Glaswänden ein. Die chemische Untersuchung des Beschlages zeigte, daß sich vorwiegend PtCl_4 gebildet hatte. Da ziemlich große Räume mit dem Entladungsrohr in Verbindung standen, so hatte die durch letztere Reaktion bedingte geringe Verarmung an Chlor, ebenso wie die schwache Absorption durch die Schwefelsäure des Manometers während der Dauer einer Messungsreihe keinen erheblichen Einfluß auf den Druck, wie in dieser Richtung angestellte besondere Versuche ergaben.

b) Brom.

Bei tiefen Drucken zeigt das positive Licht im Bromdampf eine ausgesprochen rötliche, bei höheren Drucken eine rötlich-violette Elektrolumineszenz, deren Spektrum ein dem Absorptionsspektrum entsprechendes Bandenspektrum ist. Was bei Chlor über Fluoreszenz und Nachleuchten des Glases gesagt wurde, gilt wörtlich auch für Brom. Der ebenfalls an den Glaswänden sich bildende Niederschlag wurde als Platinbromid nachgewiesen; die Elektroden wurden auch hier in keiner Weise angegriffen. Während beim Chlor das Kathodolumineszenzlicht ungefähr die gleiche Färbung wie das positive Licht aufweist, ist jenes beim Brom von fahler, schwach grünlichgelber Färbung.

c) Jod.

Bei tiefen Drucken zeigt der Joddampf eine prachtvoll orangegelbe Kathodolumineszenz, die mit der von E. Lommel¹⁾

1) E. Lommel, Wied. Ann. 19. p. 391. 1883.

zuerst nachgewiesenen Fluoreszenz identisch zu sein scheint. Letzteres Fluoreszenzlicht erhält man bekanntlich, indem man durch Sammellinsen konzentriertes Sonnen- oder Bogenlicht auf eine mit nicht zu dichtem Joddampf gefüllte Glaskugel fallen läßt; die katakaustische Fläche zeigt dann jene orangegelbe Färbung. Das Kathodolumineszenzlicht hat ein vom Rot bis zum Grün reichendes kontinuierliches Spektrum. Die Stromstärken dürfen nicht zu groß sein, da sonst das sehr intensive, pfirsichblütenfarbene positive Licht jenes teilweise oder ganz überdeckt. Das Spektrum des letzteren erwies sich als das von Goldstein, H. Ebert und anderen bereits gefundene Bandenspektrum.¹⁾ An den Wänden des Entladungsrohres bildete sich ein tiefbrauner Beschlag von Platinjodid, während die Elektroden auch hier nicht vom Halogen angegriffen wurden. Fluoreszenz sowie Nachleuchten des Glases unter Einwirkung der elektrischen Entladung wurde wenig oder gar nicht beobachtet.

§ 4. Ergebnisse der Potentialmessungen.

In den nachfolgenden Paragraphen sind die Ergebnisse der Potentialmessungen tabellarisch und graphisch zusammengestellt.

In den Tabellen bedeutet V_K stets die zwischen Kathode und Sonde S_1 , V_A die zwischen Anode und Sonde S_6 gemessene Potentialdifferenz; jene ist also in Annäherung der Kathoden-, diese der Anodenfall. Die Abstände der Sonden S_1 bez. S_6 von den Elektroden sind mit a_1 bez. a_6 bezeichnet, ebenso die Abstände der Sonden voneinander mit a_2 bis a_5 ; i bedeutet die in Milliampère gemessene Stromstärke, $\Delta V / \Delta x$ den mittleren Potentialgradienten zwischen den Sonden in Volt pro Zentimeter, t die Temperatur des Entladungsrohres und p den Druck in Millimetern Hg. Die Dampfdrucke für Jod wurden aus den Tabellen von K. Stelzner²⁾ und G. Niederschulte³⁾ entnommen, deren Werte gut mit denjenigen anderer Beobachter wie Arctowski⁴⁾ sowie Ramsay und Young⁵⁾ über-

1) Genaueres über diese Spektren findet sich bei H. Könen, Wied. Ann. 65. p. 257. 1898.

2) K. Stelzner, Erlanger Inaug.-Diss. 1901; Verhandl. 7. p. 159. 1905.

3) G. Niederschulte, Erlanger Inaug.-Dissert. 1908; Verhandl. 7. p. 159. 1905.

4) H. Arctowski, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 12. p. 427. 1896.

5) Vgl. H. Landolt u. R. Börnstein, Phys. Tabellen p. 74.

einstimmen. Für die liebenswürdige Übersendung der Resultate der im Grazer Institut in der letzten Zeit angestellten Dampfdruckbestimmung des Jods möchte ich an dieser Stelle Hrn. Hofrat Prof. Dr. Pfaundler den verbindlichsten Dank abstatten. Die mitgeteilten Zahlen zeigten relativ gute Übereinstimmung mit den Niederschulteschen.

Die für Stickstoff von G. C. Schmidt¹⁾ nachgewiesene Unabhängigkeit des Gradienten und Kathodenfalles von der Temperatur wurde auch für die Halogene angenommen, ebenso wie dies bei den Haloidverbindungen des Quecksilbers geschehen ist.

1. Verlauf des Gradienten und seine Abhängigkeit vom Druck.

Die folgenden Tab. I—III enthalten die Kathoden- und Anodengefälle, sowie die Potentialgradienten längs der Strombahn für verschiedene Drucke bei konstanter Stromstärke. Bei allen Messungen war das positive Licht ungeschichtet und die Entladung kontinuierlich, wie ein in den Stromkreis eingeschaltetes sehr empfindliches Telephon anzeigte. Da jenes sich bis dicht vor die Kathode erstreckte²⁾, so daß die Sonden S_2 bis S_6 stets im positiven Teil der Strombahn enthalten waren, sind die zwischen ihnen gemessenen Gradienten solche auf der positiven, ungeschichteten Säule. Die Kathodenfälle waren in den meisten Fällen nicht normal; ihre Bestimmung wurde gesondert geführt.

a) Chlor.

Tabelle I.

Cl_2 dargestellt aus NaCl . $i = 0,25$.

p	V_K $a_1 = 0,3$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0,2$
		$S_1 - S_2$ $a_2 = 1,85$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2,1$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2,15$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 2,0$	
0,15	429,5	29,7	30,8	31,4	28,8	132,2
0,27	323,3	33,5	33,0	33,6	32,8	184,1
0,63	294,8	40,9	48,4	50,4	53,8	213,8
0,80	299,5	46,5	56,1	67,2	69,6	230,3
1,28	299,5	64,6	94,3	107,8	118,5	249,1
1,74	304,2	70,7	111,6	136,1	150,9	251,9
2,48	305,6	121,5	168,3	188,2	202,4	326,6

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

2) Vgl. Bemerkung p. 479 über den Faradayschen Raum.

Tabelle II.

C₂ dargestellt aus AuCl₃. $i = 0,25$.

p	V_K $a_1 = 0,3$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0,2$
		$S_1 - S_2$ $a_2 = 1,85$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2,1$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2,15$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 2,0$	
0,80	315,9	40,1	53,5	64,0	66,2	187,2
1,20	310,0	63,3	89,7	103,4	108,7	224,6
1,47	310,0	66,7	103,6	125,3	146,2	224,6
1,87	305,3	72,5	114,0	144,6	160,9	229,3
2,60	310,4	137,1	165,0	133,2?	267,9?	327,6
2,95	311,6	199,3	202,4	103,8?	296,0?	351,0

b) Brom.

Tabelle III.

$i = 0,25$.

p	V_K $a_1 = 0,3$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0,2$
		$S_1 - S_2$ $a_2 = 1,85$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2,1$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2,15$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 2,0$	
0,35	362,1	47,5	43,0	45,4	43,4	124,0
0,537	350,9	50,0	47,2	55,0	56,1	128,9
0,675	329,8	64,5	65,0	68,5	69,6	228,1
0,886	335,5	74,7	84,5	95,6	97,6	201,3
0,945	334,3	76,4	92,1	97,5	106,3	224,5
1,15	327,0	76,5	106,0	118,5	132,4	236,7
1,44	332,3	81,2	132,7	153,9	148,0	264,1
1,88	331,1	99,5	145,4	187,8	168,3	276,2
2,70	327,3	120,0	161,5	231,7	205,1	287,7

c) Jod.

Tabelle IV.

$i = 0,083$.

p	V_K $a_1 = 0,2$	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A $a_6 = 0,25$	t
		$S_1 - S_2$ $a_2 = 2,0$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2,2$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2,1$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 1,85$		
0,32	393,6	23,0	27,2	25,9	28,3	159,9	23,0
0,96	377,2	54,0	77,6	80,3	82,9	180,4	36,7
1,40	377,2	60,5	109,7	120,5	122,1	178,2	42,5
1,80	379,3	75,0	132,0	143,7	152,2	173,2	46,2
2,60	382,2	104,5	173,4	184,2	199,8	168,1	51,4
3,76	384,4	166,0	227,8	195,0	255,3	211,1	57,2

Tabelle V.

$$i = 1,0.$$

p	V_K	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A	t
		$S_1 - S_2$	$S_2 - S_3$	$S_3 - S_4$	$S_5 - S_6$		
0,25	719,5	22,5	23,2	25,4	23,8	116,8	20,8
0,56	620,1	39,5	40,0	42,6	43,3	133,2	29,5
1,06	546,3	56,5	59,0	63,7	66,6	66,6	38,3
1,60	501,2	71,0	74,4	72,0	86,5	84,0	44,4
3,60	442,8	111,5	125,5	138,6	140,0	117,8	56,5

Aus den Tabellen ergibt sich, daß der Potentialgradient in den Halogenen auf der ganzen Strombahn sehr hoch ist und durchweg von der Kathode zur Anode erheblich wächst. Die aufgeführten Zahlen sind mittlere Werte der bei verschiedenen Messungen erhaltenen Resultate. Die Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten und neuer Füllung für Potentialgradienten und Kathodenfälle erhaltenen Werte war im allgemeinen eine gute, während die Zahlen für die Anodenfälle meistens größere Abweichungen voneinander aufwiesen. Bei konstanter Stromstärke und Dichte ist der Potentialgradient zeitlich an den verschiedenen Stellen der Strombahn konstant; doch wurden gelegentlich Ausnahmen von diesem Gesetz gefunden, für die ich keine Erklärung zu geben vermag. Ohne daß sich irgend etwas an den äußeren Bedingungen der Entladung, weder dem Aussehen nach, noch in bezug auf Dichte und Stromstärke geändert hätte, trat plötzlich eine Veränderung in der Spannungsabfallverteilung auf; beispielsweise verschob sich die Lage des Maximums des Potentialgradienten, worauf gewisse, in den Tabellen sich zeigende Unregelmäßigkeiten zurückzuführen sind. Diese Erscheinung ist übrigens auch verschiedentlich im Stickstoff beobachtet worden, so unter anderen von W. P. Graham.¹⁾

Für die Änderung des Potentialgradienten auf der positiven Säule mit dem Druck ergibt sich aus den Tabellen, daß

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

dieselbe eine recht beträchtliche ist; die Art der Abhängigkeit zeigt Fig. 3 graphisch.

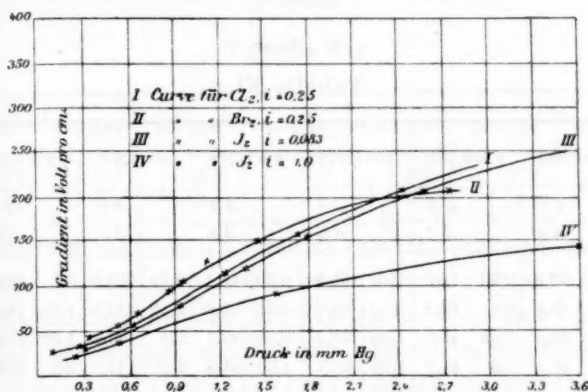


Fig. 3.

Der Typus der Kurven untereinander ist der gleiche und derselbe wie bei den Haloidverbindungen, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Kurven zeigt. Das Verhältnis von $\frac{\Delta V}{\Delta x} \cdot \frac{1}{p}$ ist ebenfalls bei den Halogenen kein konstantes und damit der Gradient keine lineare Funktion des Druckes; zunächst wächst jener stärker mit steigendem Druck und darauf langsamer als dieser. Eine einfache Formel für diese Beziehung konnte nicht ermittelt werden. Die Kurve für Brom verläuft nicht zwischen denjenigen von Chlor und Jod, sondern oberhalb derselben, ebenso wie die entsprechende Kurve für HgBr_2 oberhalb derjenigen von HgCl_2 und HgJ_2 verläuft.

2. Änderung des Gradienten mit der Stromstärke.

Die Ergebnisse der zur Ermittlung der Abhängigkeit des Potentialgradienten auf der ungeschichteten, positiven Säule von der Stromstärke angestellten Messungen sind in den folgenden Tab. VI—VIII niedergelegt und graphisch durch die Figg. 4—6 illustriert. Die mitgeteilten Zahlen sind mittlere Werte des zwischen den Sonden S_3 und S_5 gemessenen Potentialgradienten; in zwei Fällen, bei Chlor für $p = 3,36$ mm und

bei Jod für $p = 2,56$ mm wurde ausnahmsweise der Gradient zwischen S_4 und S_5 ermittelt.

a) Chlor.

Tabelle VI.

$p = 0,201$		$p = 0,563$		$p = 1,078$		$p = 1,278$		$p = 2,43$		$p = 3,36$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,20	30,2	0,20	39,1	0,25	95,8	0,20	118,4	0,20	201,9	0,5	201,0
0,67	35,6	0,6	46,4	0,50	80,0	0,75	95,6	0,55	147,0	1,00	188,0
1,00	32,3	0,95	45,0	1,00	68,1	0,95	93,7	1,0	131,8	1,67	170,4
1,93	27,5	2,0	41,1	1,92	60,4	1,50	81,8	2,25	119,1	2,5	156,3
2,75	25,8	3,25	38,6	2,90	56,3	2,45	77,5	3,43	118,0	3,35	152,8
3,25	25,0	4,0	37,8	3,80	55,0	3,50	77,3	4,30	115,2	3,96	140,0
4,75	22,2	5,50	36,3	4,50	53,7	5,0	77,3	5,25	109,3	4,80	131,3
6,0	22,0	6,30	36,0	6,50	52,4	6,25	77,2	5,95	106,0	6,0	124,6
7,5	21,9	7,25	35,8	7,0	52,0	8,0	77,2	6,75	103,1	7,0	116,5
8,0	22,0	8,0	35,5	8,0	51,5	10,0	77,0	8,0	100,3	8,0	110,2

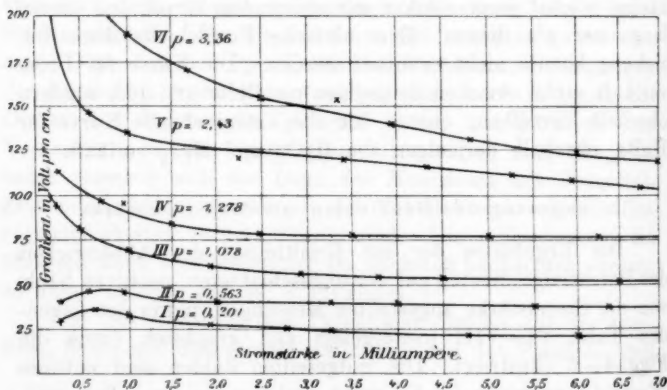


Fig. 4.

b) Brom.

Tabelle VII.

$p=0,54$		$p=0,81$		$p=1,08$		$p=1,48$		$p=1,755$		$p=2,24$		$p=2,50$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,25	66,6	0,25	91,2	0,25	111,6	0,25	153,6	0,25	171,9	0,25	183,6	0,25	219,0
0,80	63,0	1,25	72,6	0,75	87,6	1,0	97,2	1,0	109,8	1,00	129,6	1,00	136,2
2,0	53,4	2,05	67,2	1,85	76,2	2,25	92,4	2,0	101,0	1,55	120,0	1,50	132,8
3,25	50,1	3,25	63,9	3,5	73,0	3,0	84,6	2,75	97,5	2,10	115,4	2,0	129,7
4,5	47,6	4,0	60,6	4,25	71,5	4,3	83,8	3,25	95,6	3,0	118,5?	3,0	124,2
5,8	45,0	5,50	58,4	5,0	70,8	5,0	83,4	4,0	94,4	5,8	111,7	4,25	120,6
6,1	44,4	6,0	56,8	5,75	70,5	6,5	82,6	5,6	92,5	6,0	108,5	6,5	113,3
7,5	41,1	7,10	55,3	7,0	70,2	7,25	82,2	6,5	92,1	7,0	106,8	7,0	112,0
8,0	40,2	8,00	54,0	8,0	69,6	8,0	81,9	8,0	90,0	8,0	105,9	8,0	111,0

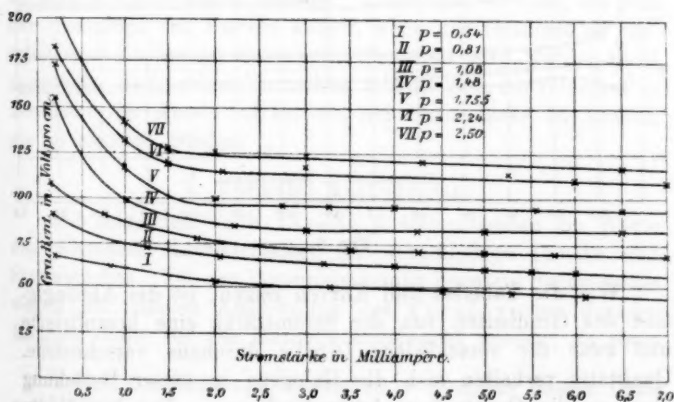


Fig. 5.

c) Jod.

Tabelle VIII.

$t = 31,6$ $d = 0,68$		$t = 35,0$ $p = 0,86$		$t = 39,2$ $p = 1,3$		$t = 46,2$ $p = 1,81$		$t = 51,2$ $p = 2,56$	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,075	51,0	0,083	62,3	0,083	86,7	0,092	152,8	0,83	196,9
0,092	50,0	0,217	61,1	0,192	77,3	0,25	115,4	0,166	167,2
0,217	54,5	0,482	59,8	0,45	72,8	0,39	101,0	0,36	138,6
0,385	54,0	1,11	54,5	1,2	66,5	1,12	88,5	0,93	104,7
0,682	51,7	1,87	51,6	1,78	65,0	1,51	88,0	1,34	90,2
1,93	48,0	2,23	50,7	2,4	63,5	1,91	83,8	2,05	84,7
2,50	47,2	2,80	50,0	2,8	62,1	—	—	2,80	84,1

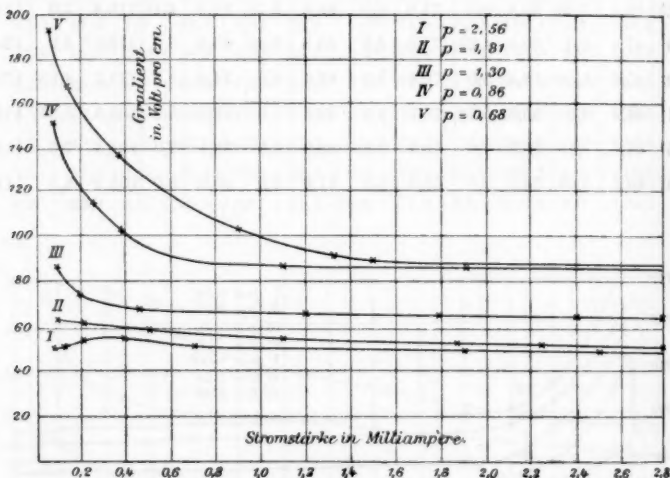


Fig. 6.

Wie die Tabellen und Kurven zeigen, ist die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke eine komplizierte und zwar für verschiedene Drücke durchaus verschiedene. Qualitativ verhalten sich die Halogene in dieser Beziehung also wie die Quecksilberhaloidverbindungen. Der bei diesen bei tiefen Drucken stets beobachtete ansteigende Teil der

Kurven zeigt sich deutlich auch bei Chlor und Jod; bei Brom konnte im allgemeinen bei tiefen Drucken und bei Stromstärken unter 0,10 Milliamp. keine kontinuierliche Entladung mehr erhalten werden. Zu erwarten ist aber, daß hier bei genügend niedrigen Drucken und kleinen Stromstärken ein Wachsen des Gradienten mit letzteren auch statthat.

Daß die beim Jod beobachtete Zunahme des Gradienten tatsächlich nur durch die Steigerung der Stromstärke und nicht etwa durch eine sekundär von dieser herrührenden Temperatur- und damit Dampfdichteerhöhung bedingt ist, wurde in gleicher Weise wie bei den Quecksilberhaloidverbindungen durch zyklische Vertauschung der Stromstärke in allen Fällen geprüft. Diskontinuitäten in der Entladung konnten ebenfalls nicht, weder durch Telephon noch durch Drehspiegel nachgewiesen werden. Erwähnen möchte ich an dieser Stelle, daß die Erscheinung auch gelegentlich an Stickstoff beobachtet worden ist.¹⁾ Das allen Kurven Gemeinschaftliche besteht darin, daß von einer gewissen Stromstärke an der Gradient nahezu linear abnimmt, so daß sich in *kleinen* Stromintervallen mit genügender Genauigkeit die von A. Herz aufgestellte Formel anwenden läßt.²⁾ Bei größeren Stromstärken konnte kaum noch eine Änderung des Gradienten nachgewiesen werden; zu letzterem Ergebnis ist bekanntlich auch A. Wehnelt anlässlich seiner Untersuchungen an Stickstoff gelangt. Messungen darüber, wie sich der Charakter der Kurven ändert, wenn der Gradient an verschiedenen Stellen der Strombahn gemessen wird, wurden nicht angestellt; nach rohen Versuchen scheint sich der Gradient in der Nähe der Anode stärker mit der Stromstärke zu ändern, als an anderen Stellen.

3. Normaler Kathodenfall.

Die folgenden Tab. IX—XI p. 490 enthalten die Werte des normalen Kathodenfalles für verschiedene Drucke und Stromstärken. Die zur Potentialmessung benutzte Sonde mußte wegen der kleinen Ausdehnung des Faradayschen dunklen Raumes dicht vor der Kathode angebracht werden, da sonst

1) Vgl. J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases* p. 457. 1903.

2) A. Herz, *Wied. Ann.* 54. p. 254. 1895.

a) Chlor.

Tabelle IX.

p	i	V_K	p	i	V_K	p	i	V_K
0,4	0,08	305,3	0,8	0,09	293,5	1,85	0,1	299,5
	0,12	305,7		0,15	293,7		0,15	299,8
	0,30	307,3		0,24	293,6		0,35	299,5
	0,45	310,0		0,43	293,0		0,55	301,3
0,65	0,08	293,4	1,4	0,10	295,2	3,5	0,1	301,9
	0,10	294,2		0,17	295,2		0,25	302,2
	0,25	293,0		0,32	297,4		0,50	304,5
	0,50	295,7		0,45	298,0		1,00	304,5

b) Brom.

Tabelle X.

p	i	V_K	p	i	V_K	p	i	V_K
0,5	0,07	332,1	0,92	0,10	325,9	2,3	0,10	330,1
	0,10	333,5		0,15	325,9		0,19	330,5
	0,19	334,2		0,22	329,4		0,27	333,4
	0,30	335,6		0,30	330,0		0,5	335,5
0,7	0,08	325,7	1,55	0,10	324,4	3,7	0,1	332,0
	0,10	326,2		0,17	323,1		0,2	332,0
	0,15	327,4		0,25	322,8		0,6	334,3
	0,25	329,3		0,40	325,3		0,95	335,0

c) Jod.

Tabelle XI.

p	i	V_K	p	i	V_K	p	i	V_K
0,52	0,08	377,1	1,4	0,08	377,2	2,5	0,06	377,3
	0,10	377,2		0,10	377,4		0,10	377,5
	0,15	377,5		0,17	377,1		0,19	378,0
	0,23	379,2		0,25	377,3		0,30	380,2
0,81	0,08	377,2	1,9	0,05	377,7	3,8	0,06	375,1?
	0,12	377,2		0,09	377,5		0,08	378,2
	0,17	377,3		0,15	378,0		0,12	378,2
	0,25	377,3		—	—		0,20	379,0

wegen des hohen Gradienten — selbst vor der Kathode — eine erhebliche, fehlerhafte Erhöhung des normalen Kathodenfalles eintreten kann, wie zahlreiche diesbezügliche Messungen ergaben.

Aus den angeführten Tabellen geht hervor, daß der normale Kathodenfall fast unabhängig vom Druck und von der Stromstärke ist, ein Ergebnis, das mit den Resultaten aller bisher angestellten Untersuchungen über den Kathodenfall in den verschiedenen Gasen und Dämpfen übereinstimmt. Bei Chlor und Brom wichen die mittleren Werte des zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedener Füllung erhaltenen normalen Kathodenfalles um mehrere Volt (bis zu 20) von einander ab, während bei Jod, bei dem ja allerdings auch die reinsten Versuchsbedingungen vorliegen, eine ganz außerordentlich gute Übereinstimmung der Werte für verschiedene Röhren erhalten wurde. An einem sorgfältig hergerichteten Rohre wurde nach ca. $3\frac{1}{2}$ Monaten wieder der gleiche Wert wie zu Beginn jener

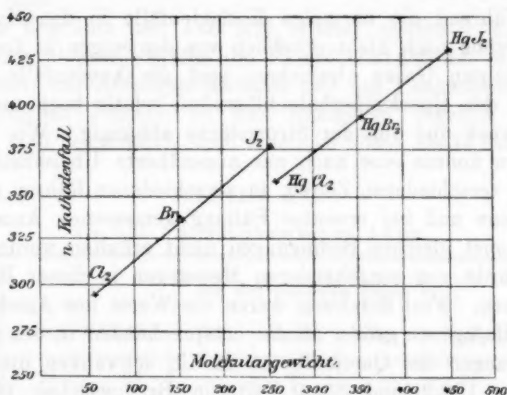


Fig. 7.

Zeit gemessen. Im elektrolytisch dargestellten Chlor war der normale Kathodenfall durchweg um einige Volt niedriger, als in dem aus AuCl_3 gewonnenen. Als mittlere Werte aus allen Messungen einschließlich der nicht mitgeteilten, wurden für den normalen Kathodenfall erhalten: in Chlor 295 Volt, in Brom 335 Volt und in Jod 377 Volt.

In Fig. 7 ist der normale Kathodenfall in den Halogenen

und ihren entsprechenden Quecksilberverbindungen als Funktion des Molekulargewichtes aufgetragen.

Es ergibt sich das nicht uninteressante Resultat, daß die Kathodenfälle annähernd proportional dem Molekulargewicht wachsen; bekanntlich hat K. Mey eine ähnliche qualitative Beziehung zwischen Kathodenfall und Molekulargewicht des Elektrodenmaterials gefunden.¹⁾ Ferner zeigt Fig. 7, daß die beiden Kurven fast parallel verlaufen und die Differenz zwischen dem Kathodenfall der Verbindung und des entsprechenden Halogens nahezu konstant ist. Dies dürfte darauf hindeuten, daß die Kathodenfälle in den Quecksilberhaloidverbindungen eine analoge, additive Größe sind. Die von J. J. Thomson angegebene und für einige wenige Verbindungen zutreffende Formel²⁾ läßt sich in den vorliegenden Fällen nicht anwenden.

4. Anodenfall.

Während die normalen Kathodenfälle in den Halogenen ihrer Größe nach nicht erheblich von denjenigen in den bisher untersuchten Gasen abweichen, sind die Anodenfälle, ebenso wie in den Quecksilberhaloiddämpfen, relativ hoch und stark vom Druck und von der Stromstärke abhängig. Wie bei den letzteren konnte eine auch nur angenäherte Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Röhren gleicher Dimension und bei erneuter Füllung gemessenen Anodenfälle unter sonst gleichen Bedingungen nicht erhalten werden; deshalb wurde von eingehenderen Messungen in dieser Richtung abgesehen. Fast durchweg waren die Werte des Anodenfalles in den Halogenen größer als die entsprechenden in den Haloidverbindungen des Quecksilbers. In Cl_2 schwanken die Werte zwischen 132,2 und 351,0 Volt, in Br_2 zwischen 124 und 287 Volt und schließlich in J_2 zwischen 66,6 und 211 Volt. Die naheliegende Annahme, daß jene Unregelmäßigkeiten von Verunreinigungen der Anode herrühren, konnte durch den Versuch nicht zur Genüge bestätigt werden; jedenfalls sind diese nicht die einzige Ursache.

1) K. Mey, Verhandl. d. Physik. Gesellschaft Nr. 3. p. 72. 1903; Ann. d. Phys. 11. p. 127. 1903.

2) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases p. 442. 1903.

§ 5. Resultate.

Im folgenden sind die Resultate vorliegender Arbeit kurz zusammengefaßt.

1. In qualitativer wie quantitativer Hinsicht zeigt die Glimmentladung in den Halogenen große Ähnlichkeit mit derjenigen in den Haloidverbindungen des Quecksilbers und unterscheidet sich im wesentlichen nicht von derjenigen im Stickstoff.

2. Verglichen mit Stickstoff weisen die Halogene und Quecksilberhaloidverbindungen relativ hohe Potentialgradienten und Anodenfälle auf.

3. Als mittlere Werte des Potentialgradienten auf der ungeschichteten positiven Säule für verschiedene Drucke wurden nachfolgende Zahlen erhalten, die zur Vergleichung mit denjenigen der Haloidverbindungen und des Stickstoffs¹⁾ zusammengestellt sind.

Das Ergebnis der Tab. XII stimmt qualitativ mit den Resultaten überein, welche die Untersuchungen des Minimalpotentials, des Anfangspotentials und des Funkenpotentials in homogenen Feldern an den Halogenen ergeben haben; letztere sind bekanntlich auch erheblich höher als in Stickstoff.

Tabelle XII.

$i = 0,25$. Rohrdurchmesser ca. 3,5 cm.

p	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ auf der positiven Säule in						
	Cl_2	HgCl_2	Br_2	HgBr_2	J_2	HgJ_2	N_2
0,1	25	38	—	73	—	29	—
0,4	40	66	45	139	50	53	17
0,9	72	127	93	227	64	114	32
1,4	120	150	145	259,5	75	147	48
1,9	139	202	170	—	110	165	54
2,35	175	222	195	—	142	188	62
3,0	200	263	221	—	ca. 200	251	77

1) Die Werte wurden aus den Tabellen von A. Herz interpoliert (Wied. Ann. 54. p. 254. 1895).

4. Potentialgradienten und Kathodenfälle sind im Halogen in jedem Falle niedriger als in ihrer entsprechenden Quecksilberverbindung.

Jod hat die kleinsten, Brom die höchsten Gradienten.

5. Auf der positiven, ungeschichteten Säule ist der Gradient nicht konstant, sondern wächst im allgemeinen beträchtlich von der Kathode zur Anode.

6. Mit steigendem Druck wachsen die Gradienten zuerst schneller, dann langsamer als dieser.

7. Die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke ist für kleine Werte der letzteren komplizierter Art; bei größeren Stromstärken kann dieselbe als linear in kleinen Stromintervallen angesehen werden, so daß sich mit genügender Genauigkeit die Formel von A. Herz anwenden läßt.

8. Die normalen Kathodenfälle wachsen nahezu proportional mit dem Molekulargewicht des Halogens und betragen in Cl_2 295, in Br_2 335 und in J_2 377 Volt im Mittel.

9. Die Differenz zwischen den normalen Kathodenfällen im Halogen und in der entsprechenden Quecksilberverbindung ist nahezu in den drei Fällen gleich.

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., am 28. Juli 1905.

(Eingegangen 23. September 1905.)

Während der Drucklegung vorliegender Arbeit ist von Hrn. G. Bode eine kurze Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift¹⁾ über Messungen des Kathodenfalles und des Potentialgradienten in Sauerstoff und in den Halogenen Chlor, Brom, Jod erschienen, die im Berliner Institut ausgeführt worden sind; die vom März dieses Jahres datierte, aber erst am 31. August bei der Redaktion der genannten Zeitschrift eingegangene Arbeit scheint zu qualitativ und quantitativ ähnlichen Resultaten wie die von mir mitgeteilten geführt zu haben.

1) G. Bode, Physik. Zeitschr. 19. p. 618. 1905.

**4. Reflexion elektromagnetischer Wellen
an einem Draht;
von W. v. Ignatowsky.**

§ 1. Einleitung.

Im folgenden wollen wir die an einem unendlich langen Draht reflektierten Wellen berechnen, welche durch eine einfallende ebene und geradlinig polarisierte elektromagnetische Welle bedingt sind.

Wir legen den Koordinatenanfang in die Achse des Drahtes, wobei die letztere mit der z -Achse zusammenfallen soll. Die einfallende Welle bewege sich längs der negativen Richtung der x -Achse.

Fall 1. Die elektrische Kraft der einfallenden Welle ist parallel zur Achse des Drahtes.

Bezeichnen wir die Amplitude der elektrischen Kraft Z durch A für $x = 0$, so haben wir:

$$(1) \quad Z = A e^{i(\omega t + \kappa x)},$$

wo $\omega = 2\pi/T$ und

$$(2) \quad \kappa^2 = \frac{\mu \varepsilon \omega^2}{c^2} - i 4 \pi \sigma \mu \omega$$

sind.

Es bedeuten weiter:

μ magnetische Permeabilität,

σ Leitfähigkeit.

Diese beiden Größen, ebenso wie Z sind im absoluten elektromagnetischen Maßsystem ausgedrückt, welches System wir auch stets im folgenden annehmen werden.

ε Dielektrizitätskonstante,

$c \cdot 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Wir setzen

$$\frac{\mu \varepsilon \omega^2}{c^2} = \alpha, \quad 4 \pi \sigma \mu \omega = \beta$$

und

$$(3) \quad \kappa = a + i b.$$

Dann ist

$$a = \pm \sqrt{\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2}},$$

$$b = \pm \sqrt{\frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2}}.$$

Da aber α^2 stets (2) genügen muß, so haben wir entweder

$$a < 0 \quad \text{und} \quad b > 0,$$

oder

$$(4) \quad a > 0 \quad \text{und} \quad b < 0.$$

Diese letztere Bedingung wollen wir annehmen.

Aus (1) folgt, daß bei komplexem α für $x = +\infty$, Z unendlich groß wird. Dies hat aber keinen Einfluß auf die folgenden Berechnungen, denn wir können annehmen, daß in der Nähe des Drahtes Z durch (1) dargestellt werden kann und folglich können wir den Ausdruck (1) für Z beibehalten, weil doch die reflektierten Wellen nur von den Oberflächenbedingungen abhängen, d. h. von den Werten von Z an der Oberfläche des Drahtes.

Fall 2. Die elektrische Kraft der einfallenden Welle ist senkrecht zur Achse des Drahtes.

In diesem Falle erhalten wir aus (1) für die magnetische Kraft ζ , welche jetzt parallel der Achse des Drahtes sein wird, den Wert:

$$(5) \quad \zeta = \frac{\alpha A}{\mu \omega} \cdot e^{i(\omega t + \alpha x)}.$$

(1) und (4) sind Lösungen der allgemeinen Maxwellschen Gleichungen (7). Ist $\sigma = 0$, so ist α reell. Hätten wir direkt die Gleichungen (7) für ein reelles α gelöst, so kämen wir zu demselben Resultat, als ob wir in (1) und (4) $\sigma = 0$ setzten. Vom physikalischen Standpunkte betrachtet, muß diese Kontinuität, augenscheinlich, stets bewahrt bleiben. Wenn wir also später mit Hilfe von (7) eine Lösung B für die reflektierten Wellen bei $\sigma \neq 0$ finden und eine solche B' für $\sigma = 0$, so muß demnach unbedingt sein:

$$(6) \quad \begin{matrix} B = B'. \\ \sigma = 0 \end{matrix}$$

Wir heben diese anscheinend selbstverständliche Bedingung deshalb hervor, weil, wie wir im nächsten Para-

graphen sehen werden, bei der Lösung unseres Problems eine gewisse Unbestimmtheit existiert, indem es bei reellem x zwei Funktionen (J_n und P_n) gibt, welche bei $r = \infty$ endlich bleiben, andererseits aber bei komplexen x nur eine (Q_n). Deshalb nehmen wir diese letztere als Lösung an auch bei reellem x , eben wegen (6).

Diesbezüglich verweisen wir noch auf das am Schluß des § 7 Gesagte.

Die Gleichungen von Maxwell lauten, in Vektorform geschrieben:

$$(7) \quad \begin{cases} 4\pi\sigma E + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} = \text{curl } H, \\ -\mu \frac{\partial H}{\partial t} = \text{curl } E, \end{cases}$$

wo E und H der elektrische bez. magnetische Vektor sind.

Führen wir die Zylinderkoordinaten r und φ , welche mit x und y durch die Relationen

$$(8) \quad x = r \cos \varphi \quad \text{und} \quad y = r \sin \varphi$$

verbunden sind, ein, so erhalten wir aus (7), da

$$\frac{\partial}{\partial x} = 0$$

ist, folgendes Gleichungssystem:

$$(9) \quad \begin{cases} 4\pi\sigma Z + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi r}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi}, \\ 4\pi\sigma R + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial \varphi}, \\ 4\pi\sigma \Phi + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{\partial \zeta}{\partial r} \end{cases}$$

und

$$(10) \quad \begin{cases} -\mu \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi r}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r}, \\ -\mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial Z}{\partial \varphi}, \\ -\mu \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial Z}{\partial r}, \end{cases}$$

wo Z , R , Φ und ζ , φ , ψ die Komponenten der elektrischen bez. magnetischen Kraft längs den positiven Richtungen von z , r und φ sind.

§ 2. Diskussion der notwendigen Lösungen.

Bei der Lösung unseres Problems werden wir zur folgenden Differentialgleichung kommen:

$$(1) \quad \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dM}{dx} + \left(1 - \frac{n^2}{x^2}\right) M = 0,$$

wo $n = 0, 1, 2, 3 \dots n$ ist.

Das eine partikuläre Integral von (1) ist:

$$(2) \quad J_n(x) = \frac{x^n}{2^n \cdot n!} \left\{ 1 - \frac{x^2}{2(2n+2)} + \frac{x^4}{2 \cdot 4(2n+2)(2n+4)} - \dots \right\},$$

welches als Besselsche Funktion erster Art und n^{ter} Ordnung des Argumentes x bekannt ist.¹⁾

Für die abgeleitete $J'_n(x)$ von $J_n(x)$ nach x haben wir:

$$(3) \quad J'_n(x) = \frac{n}{x} J_n(x) - J_{n+1}(x).$$

Für kleine Werte von x können wir setzen:

$$(4) \quad J_0(x) = 1, \quad J_n(x) = \frac{x^n}{2^n \cdot n!}$$

und

$$(5) \quad \frac{J'_0(x)}{J_0(x)} = -\frac{x}{2}, \quad \frac{J'_n(x)}{J_n(x)} = \frac{n}{x}.$$

Für große Werte von x ist:

$$(6) \quad \begin{cases} J_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} \cdot \left\{ S_n(-8xi) e^{i\left(x - \frac{(2n+1)\pi}{4}\right)} \right. \\ \left. + S_n(8xi) e^{-i\left(x - \frac{(2n+1)\pi}{4}\right)} \right\}, \end{cases}$$

wo

$$(7) \quad \begin{cases} S_n(y) = 1 + \frac{4n^2 - 1}{y} + \frac{(4n^2 - 1)(4n^2 - 9)}{2! y^2} \\ + \frac{(4n^2 - 1)(4n^2 - 9)(4n^2 - 25)}{3! y^3} + \dots \end{cases}$$

ist.

Diese Formeln gelten sowohl für reelle, als auch für komplexe x .

Da x stets die Form haben wird:

$$x = r\epsilon = r(a + ib)$$

1) Vgl. A. Gray u. G. Mathews, A treatise on Bessel functions. London 1895. p. 11.

2) l. c. p. 13 ff.

und den Bedingungen (4), § 1 genügen muß, so können wir in (6) bei großen $r b$ das zweite Glied vor dem ersten vernachlässigen und erhalten, falls wir noch setzen $S_n = 1$:

$$(8) \quad J_n(x) = i^{-n} \sqrt{\frac{1}{2\pi x}} \cdot e^{i\left(x - \frac{\pi}{4}\right)},$$

da

$$i^{-n} = e^{-\frac{i n \pi}{2}}$$

ist und

$$(9) \quad \frac{J'_n(x)}{J_n(x)} = \frac{n}{x} + i.$$

Wir sehen, daß bei komplexem x und $r = \infty$ $J_n(x)$ unendlich wird. Deshalb können wir diese Funktion nicht als Lösung für die reflektierten Wellen gebrauchen, denn der Außenraum kann *eventuell* leitend sein und die Annahme $\sigma = 0$, d. h. auch $b = 0$ ist doch schließlich eine Annäherung.

Wir müssen deshalb ein Integral einführen, welches bei $r = \infty$ und komplexem x endlich bleibt.

Zu dem Zwecke bedienen wir uns der Funktion:

$$(10)^1) \quad P_n(x) = Y_n(x) - (\lg 2 - C) J_n(x),$$

welche auch der Gleichung (1) genügt.

Hier ist $C = 0,5772 \dots$ die Eulersche Konstante und

$$(11)^1) \quad \left\{ \begin{aligned} Y_n(x) &= J_n(x) \lg x - \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \dots \frac{1}{n}\right) J_n(x) \\ &- \frac{n!}{2} \sum_{s=0}^{n-1} \frac{1}{n-s} \left(\frac{2}{x}\right)^{n-s} \frac{J_s}{s!} - \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{n+2s}{s(n+s)} J_{n+2s}. \end{aligned} \right.$$

Für große Werte von x ist:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} P_n(x) &= -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \cdot \left\{ S_n(-8xi) e^{i\left(x - \frac{(2n+1)\pi}{4}\right)} \right. \\ &\quad \left. - S_n(8xi) e^{-i\left(x - \frac{(2n+1)\pi}{4}\right)} \right\}. \end{aligned} \right.$$

1) A. Gray, l. c. p. 23, 40, 66, 99. Wir haben in (11) $-C$ statt $+C$ gesetzt, wie letzteres bei Heine, Handbuch der Kugelfunktionen Bd. I. p. 245 geschehen ist, woselbst ein Druckfehler ist, auf welchen Gray, l. c. p. 88 hingewiesen hat.

Wir führen jetzt die Funktion

$$(13) \quad Q_n(x) = \frac{i\pi}{2} J_n(x) + P_n(x)$$

ein.

Ein Vergleich von (13), (12) und (6) liefert für große Werte von x :

$$(14) \quad Q_n(x) = i \sqrt{\frac{\pi}{2x}} S_n(8xi) e^{-i\left(x - \frac{(2n+1)\pi}{4}\right)},$$

oder angenähert

$$(14a) \quad Q_n(x) = i^{n+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-i\left(x - \frac{\pi}{4}\right)}.$$

Falls die Bedingungen (4), § 1 eingehalten werden, ist aus dem obigen erstens ersichtlich, daß bei $b=0$, d. h. $\sigma=0$, P_n laut (11) reell wird; zweitens ist bei $r=\infty$ Q_n endlich laut (14), drittens wird der Bedingung (6), § 1 genügt und viertens erhalten wir laut (14) bei großem r , vom Drahte fortschreitende Wellen.

Wir werden also Q_n als unser gesuchtes zweites Integral gebrauchen, unabhängig davon, ob x reell ist oder nicht.¹⁾

Außerdem haben wir noch folgende Beziehungen:

$$(15) \quad Y'_n = \frac{n}{x} Y_n - Y_{n+1}$$

und

$$(16) \quad J_{n+1} \cdot Y_n - J_n \cdot Y_{n+1} = \frac{1}{x}.$$

Hieraus folgt:

$$(17) \quad J_{n+1} \cdot Q_n - J_n \cdot Q_{n+1} = \frac{1}{x},$$

$$(18) \quad J_n \cdot Q'_n - J'_n \cdot Q_n = \frac{1}{x},$$

$$(19) \quad Q'_n = \frac{n}{x} Q_n - Q_{n+1}$$

und

$$(20) \quad J_n \cdot P'_n - J'_n \cdot P_n = \frac{1}{x}.$$

1) Unser Q_n ist nichts anderes als

$$Q_n = \frac{i\pi}{2} H_2^n(x),$$

wo $H_2^n(x)$ die Hankelsche Zylinderfunktion zweiter Gattung n^{ter} Ordnung bedeutet. Vgl. N. Nielson, Handb. d. Theorie d. Zylinderfunktionen p. 16 u. 154. Leipzig, Teubner 1904.

Für kleine Werte von x können wir schreiben:

$$(21) \quad \begin{cases} Q_0 = \lg \frac{x \gamma^i}{2}, \\ Q_n = -\frac{n!}{2^n} \cdot \frac{2^n}{x^n}, \end{cases}$$

wo $\lg \gamma = C$ und $\gamma = 1,7728$ ist. Und

$$(22) \quad \frac{Q'_0}{Q_0} = \frac{1}{x \lg \frac{x \gamma^i}{2}}, \quad \frac{Q'_n}{Q_n} = -\frac{n}{x}.$$

Für große x haben wir noch:

$$(23) \quad \frac{Q'_n}{Q_n} = \frac{n}{x} - i.$$

Außerdem wollen wir noch eine Beziehung anführen, die uns später von Nutzen sein wird:

$$(24) \quad e^{i x \cos \varphi} = J_0(x) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} i^n J_n(x) \cos n \varphi.$$

Wir müssen noch bemerken, daß die Ausdrücke (6) u. (12) nur bis zu solchen Werten von n gültig sind, solange die Funktionen S_n konvergent bleiben. Wir werden diesen Grenzwert von n , bei welchem auch noch (9) und (14a) gültig bleiben, mit s bezeichnen.

§ 3. Allgemeine Lösung des ersten Falles.

Wir müssen annehmen, daß überall

$$R = \Phi = 0$$

ist. Setzen wir

$$(1) \quad \begin{cases} Z = Z_1 e^{i \omega t}, \\ \varrho = \varrho_1 e^{i \omega t}, \\ \psi = \psi_1 e^{i \omega t}, \end{cases}$$

wo Z_1 , ϱ_1 und ψ_1 von t unabhängig sind, so erhalten wir aus (9) und (10), § 1:

$$(2) \quad \frac{\partial^2 Z_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Z_1}{\partial r} + x^2 Z_1 + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 Z_1}{\partial \varphi^2} = 0$$

und

$$(3) \quad \begin{cases} \varrho = -\frac{e^{i\omega t}}{i\omega r\mu} \frac{\partial Z_1}{\partial \varphi}, \\ \psi = \frac{e^{i\omega t}}{i\omega\mu} \frac{\partial Z_1}{\partial r}. \end{cases}$$

Für Z_1 nehmen wir eine Funktion von folgender Form an:

$$(4) \quad Z_1 = M \cos n\varphi,$$

wo M nur von r abhängt und $n=0, 1, 2 \dots n$ ist.

Wir erhalten dann aus (2):

$$(5) \quad \frac{d^2 M}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dM}{dr} + \left(x^2 - \frac{n^2}{r^2}\right) M = 0.$$

Laut dem in den §§ 1 und 2 Gesagten müssen wir als Lösung für das Innere des Drahtes die Funktion $J_n(x'r)$, und für den Außenraum die Funktion $Q_n(xr)$ annehmen und erhalten dann für die reflektierten Wellen:

$$(6) \quad \begin{cases} Z' = e^{i\omega t} \sum_0^\infty B_n Q_n(xr) \cos n\varphi, \\ \psi' = \frac{e^{i\omega t} x}{i\omega\mu} \sum_0^\infty B_n Q_n'(xr) \cos n\varphi. \end{cases}$$

Für die in den Draht eindringenden:

$$(7) \quad \begin{cases} Z'' = e^{i\omega t} \sum_0^\infty C_n J_n(x'r) \cos n\varphi, \\ \psi'' = \frac{e^{i\omega t} x'}{i\omega\mu'} \sum_0^\infty C_n J_n'(x'r) \cos n\varphi, \end{cases}$$

wo μ' und x' sich auf das Material des Drahtes beziehen und B_n und C_n Konstanten bedeuten.

Für die einfallenden Wellen bekommen wir laut § 1 und § 2 (24)

$$(8) \quad \begin{cases} Z = A e^{i\omega t} \left\{ J_0(rx) + 2 \sum_1^\infty i^n J_n(rx) \cos n\varphi \right\}, \\ \psi = \frac{A x e^{i\omega t}}{i\omega\mu} \left\{ J_0'(rx) + 2 \sum_1^\infty i^n J_n'(rx) \cos n\varphi \right\}. \end{cases}$$

Bezeichnen wir den Radius des Drahtes mit g , so erhalten wir für die Oberflächenbedingungen folgende Ausdrücke:

$$(9) \quad \begin{cases} r = g & Z'' = Z' + Z, \\ & \psi'' = \psi' + \psi. \end{cases}$$

Hieraus bestimmen sich die Konstanten B_n und C_n , mit Benutzung von (18), § 2, zu

$$(10) \quad B_0 = A \cdot \frac{W_0}{U_0}, \quad B_n = 2 i^n A \frac{W_n}{U_n}$$

und

$$(11) \quad C_0 = \frac{A \mu'}{g} \cdot \frac{1}{U_0}, \quad C_n = \frac{2 i^n A \mu'}{g} \cdot \frac{1}{U_n},$$

wo

$$(12) \quad \begin{cases} W_n = \mu x' J_n'(g x') J_n(g x) - \mu' x J_n(g x') J_n'(g x) \\ \text{und} \\ U_n = \mu' x J_n(g x) Q_n'(g x) - \mu x' J_n'(g x) Q_n(g x). \end{cases}$$

Wir können schreiben:

$$(13) \quad \frac{W_n}{U_n} = \frac{J_n(g x)}{Q_n(g x)} \cdot \frac{\mu x' \frac{J_n'(g x')}{J_n(g x')} - \mu' x \frac{J_n'(g x)}{J_n(g x)}}{\mu' x \frac{Q_n'(g x)}{Q_n(g x)} - \mu x' \frac{J_n'(g x')}{J_n(g x')}}.$$

Oder laut (18), § 2, indem wir den Nenner von (13) durch F bezeichnen:

$$(14) \quad \frac{W_n}{U_n} = - \frac{J_n(g x)}{Q_n(g x)} \left\{ 1 - \frac{\mu'}{g J_n(g x) Q_n(g x) \cdot F} \right\}.$$

Außerdem ist leicht zu zeigen, daß W_n nicht anders ist als:

$$(15)^1) \quad W_n = - \frac{(x'^2 - x^2)}{g} \int_0^g r J_n(r x') J_n(r x) dr,$$

falls $\mu = \mu' = 1$ ist.

§ 4. Allgemeine Lösung des zweiten Falles.

Wir werden jetzt überall haben:

$$Z = \varrho = \psi = 0.$$

Setzen wir wieder:

$$(1) \quad \begin{cases} \zeta = \zeta_1 e^{i \omega t}, \\ R = R_1 e^{i \omega t}, \\ \Phi = \Phi_1 e^{i \omega t}, \end{cases}$$

1) A. Gray, l. c. p. 53.

so folgt aus (9) und (10), § 1:

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta_1}{\partial r} + x^2 \zeta_1 + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial \varphi^2} = 0$$

und

$$(3) \quad \begin{cases} R = \frac{e^{i\omega t}}{r \left(4\pi\sigma + \frac{e^{i\omega}}{c^2} \right)} \frac{\partial \zeta_1}{\partial \varphi} = - \frac{i\omega\mu}{rx^2} e^{i\omega t} \frac{\partial \zeta_1}{\partial \varphi}, \\ \Phi = \frac{i\omega\mu}{x^2} e^{i\omega t} \frac{\partial \zeta_1}{\partial r}. \end{cases}$$

Analog § 3 erhalten wir für die reflektierten Wellen:

$$(4) \quad \begin{cases} \zeta' = e^{i\omega t} \sum_0^\infty B_n' Q_n(rx) \cos n\varphi, \\ \Phi' = \frac{e^{i\omega t} i\omega\mu}{x} \sum_0^\infty B_n' Q_n'(rx) \cos n\varphi, \end{cases}$$

für die in den Draht eindringenden:

$$(5) \quad \begin{cases} \zeta'' = e^{i\omega t} \sum_0^\infty C_n' J_n(rx') \cos n\varphi, \\ \Phi'' = \frac{e^{i\omega t} i\omega\mu'}{x'} \sum_0^\infty C_n' J_n'(rx') \cos n\varphi \end{cases}$$

und für die einfallende Welle:

$$(6) \quad \begin{cases} \zeta = \frac{x A}{\mu\omega} e^{i\omega t} \left\{ J_0(rx) + 2 \sum_0^\infty i^n J_n(rx) \cos n\varphi \right\}, \\ \Phi = i A e^{i\omega t} \left\{ J_0'(rx) + 2 \sum_0^\infty i^n J_n'(rx) \cos n\varphi \right\}. \end{cases}$$

Die Oberflächenbedingungen lauten:

$$(7) \quad \begin{cases} r = g & \zeta'' = \zeta' + \zeta, \\ & \Phi'' = \Phi' + \Phi, \end{cases}$$

woraus sich die Konstanten C_n' und B_n' bestimmen zu:

$$(8) \quad B_0' = \frac{Ax}{\omega\mu} \cdot \frac{W_0'}{U_0'}, \quad B_n' = \frac{2i^n Ax}{\mu\omega} \cdot \frac{W_n'}{U_n'}$$

und

$$(9) \quad C_0' = \frac{Ax'}{g\omega} \cdot \frac{1}{U_0'}, \quad C_n' = \frac{2i^n Ax'}{g\omega} \cdot \frac{1}{U_n'},$$

wo

$$(10) \quad \begin{cases} W_n' = \mu' x J_n'(gx') J_n(gx) - \mu x J_n(gx') J_n'(gx) \\ \text{und} \\ U_n' = \mu x J_n(gx') Q_n'(gx) - \mu' x J_n'(gx') Q_n(gx). \end{cases}$$

Außerdem haben wir noch:

$$(11) \quad \frac{W_n'}{U_n'} = - \frac{J_n'(g x)}{Q_n(g x)} \cdot \frac{\mu' x \frac{J_n(g x)}{J_n'(g x)} - \mu x' \frac{J_n(g x')}{J_n'(g x')}}{\mu' x \frac{Q_n(g x)}{Q_n'(g x)} - \mu x' \frac{Q_n(g x')}{Q_n'(g x)'}}$$

und falls wir den Nenner mit F_1 bezeichnen:

$$(12) \quad \frac{W_n'}{U_n'} = - \frac{J_n'(g x)}{Q_n'(g x)} \cdot \left\{ 1 + \frac{\mu'}{g J_n'(g x) Q_n'(g x) \cdot F_1} \right\}.$$

§ 5. Allgemeines Integral der Maxwell'schen Gleichungen.

Wir nehmen von jetzt ab an, daß der Außenraum ein reines Dielektrikum ist und zwar Luft, d. h.

$$(1) \quad \kappa = \frac{\omega}{c}.$$

Dann erhalten wir als allgemeinstes Integral der Maxwell'schen Gleichungen, d. h. den Wert Z' für die reflektierte Welle im Außenraum:

$$(2)^1) \quad Z' = - \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{4\pi\sigma \frac{\partial Z''}{\partial t} + \frac{(\epsilon - 1)}{c^2} \frac{\partial^2 Z''}{\partial t^2}}{R} d\nu, \quad t = t - \frac{R}{c}.$$

1) Das allgemeinste Integral überhaupt der Maxwell'schen Gleichungen (T), § 1 ist, in Vektorform geschrieben:

$$(2a) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{E} = & - \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{4\pi\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{(\epsilon - 1)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}}{R} d\nu \\ & + \frac{1}{4\pi c} \int_L \nabla \lg R \cdot \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) d\omega \\ & - \frac{1}{4\pi} \int_L \frac{1}{R} \cdot \vec{n} (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) d\omega, \end{aligned} \right. \quad t = t - \frac{R}{c}$$

wovon (2) ein Spezialfall ist. In (2a) bez. (2) bedeuten: V das Volumen der zu betrachtenden Körper, $d\nu$ das Volumenelement, L die entsprechenden Oberflächen, $d\omega$ Oberflächenelemente, $\vec{n}(\vec{E}_1 - \vec{E}_2)$ der Sprung der

Hieraus folgt, da $Z'' = e^{i\omega t} Z_1''$ ist:

$$(3) \quad Z' = + \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^g \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega(t - \frac{R}{c})} \cdot (x'^2 - x) Z_1'' r}{R} dr d\varphi dz.$$

Bezeichnen wir durch N den Punkt im Außenraum, für welchen wir Z' suchen, und durch h die Entfernung von N bis zu irgend einem Punkte N' im Querschnitt des Drahtes, welcher sich durch eine Ebene bestimmt, die senkrecht zur Achse des Drahtes ist und durch N geht, so ist

$$R^2 = z^2 + h^2,$$

und folglich

$$(4)^1 \quad \left\{ \begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{i\omega R}{c}} dz}{R} &= 2 \int_h^\infty \frac{e^{-\frac{i\omega R}{c}} dR}{\sqrt{R^2 - h^2}} \\ &= 2 \int_1^\infty \frac{e^{-\frac{i\omega h \eta}{c}} d\eta}{\sqrt{\eta^2 - 1}} = -2 Q_0(xh), \end{aligned} \right.$$

wo $\eta = R/h$ ist. Demnach ist:

$$(5) \quad Z' = - \frac{e^{i\omega t}(x'^2 - x^2)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^g Q_0(xh) Z_1'' r dr d\varphi.$$

Bezeichnen wir den Abstand von N bis zur Achse mit f und den Winkel zwischen f und der x -Achse mit ϑ , so folgt

$$h = \sqrt{f^2 + r^2 - 2fr \cos(\varphi - \vartheta)},$$

normalen zur Oberfläche Komponente der elektrischen Kraft E , und V den Gradienten eines Skalars. R ist die Entfernung von dem Punkte, für welchen wir E berechnen wollen, bis zu dem entsprechenden Volumen-, bez. Oberflächenelement. Unter den Integralen muß statt t , $t - R/c$ gesetzt werden. Den Beweis von (2a) hat Verfasser in seiner Arbeit „Lösung einiger Fragen aus der Elektrostatik und Elektrodynamik mit Hilfe der Vektoranalysis“ (auf russisch 1902 erschienen) gegeben. Diesen Beweis hier zu wiederholen würde uns zu weit führen, wir werden aber dafür die Richtigkeit von (2) indirekt beweisen.

1) A. Gray, l. c. p. 230.

wo r die Entfernung von der Achse bis N' , und φ den Winkel zwischen r und der x -Achse bedeuten. Außerdem haben wir:

$$(6)^1) \quad Q_0(xh) = Q_0(xf) \cdot J_0(xr) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(xf) J_n(xr) \cos n(\varphi - \vartheta).$$

Unter der Voraussetzung, daß

$$\mu = \mu' = 1.$$

erhalten wir aus (5), falls wir daselbst (6) und den Wert für Z_1'' aus (7), § 3 einsetzen, unter Berücksichtigung von (15), § 3, tatsächlich den Wert (6), § 3 für Z' . Damit ist bewiesen, daß (2) und folglich auch (5) das Integral der Gleichungen von Maxwell darstellt und uns die richtige Lösung für die reflektierten Wellen gibt.

Wir nehmen an:

$$\frac{\omega h}{c} = \frac{2\pi h}{\lambda} \text{ ist sehr groß,}$$

dann können wir laut § 2 setzen:

$$(7) \quad Q_0\left(\frac{\omega h}{c}\right) = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{h}} \cdot e^{-i\left(\frac{2\pi h}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right)}.$$

Setzen wir noch außerdem

$$\frac{g}{h} = \text{sehr klein}$$

voraus, so können wir schreiben

$$h = f - r \cos(\varphi - \vartheta).$$

Der größte Fehler, welchen wir bei dieser Annahme bezüglich h machen, ist ca. $g^2/2h$ oder $g^2/2f$.

Damit wir also bei diesem Werte von h keinen großen Fehler für die Phase von Z' bekommen, muß sein:

$$(8) \quad \lambda = \text{größer als } \frac{g^2}{2f}.$$

Da $\sqrt{\lambda/h}$ in (7) nur auf die Amplitude wirkt, so können wir diese Größe aus dem Integral (5) herausheben und f statt h schreiben und erhalten:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} Z' &= -\frac{i(x'^2 - x^2)}{4\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{f}} \cdot e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi f}{\lambda} + \frac{\pi}{4}\right)} \\ &\quad \int_0^{2\pi} \int_0^g r Z_1'' e^{\frac{i\omega r}{c} \cos(\varphi - \vartheta)} d\varphi \cdot dr. \end{aligned} \right.$$

1) A. Gray, l. c. p. 92.

Aus (24), § 2 haben wir:

$$(10) \quad \int_0^{2\pi} e^{i x \cos(\varphi - \vartheta)} \cos n \varphi d\varphi = 2\pi i^n J_n(x) \cos n \vartheta.$$

Nehmen wir wieder $\mu = \mu' = 1$ an und setzen den Wert von Z_1'' in (9) ein und berücksichtigen (10) und (15), § 3, so erhalten wir:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} Z' &= \frac{iA}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \cdot e^{i(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda} + \frac{\pi}{4})} \\ &\quad \left\{ \frac{W_0}{U_0} + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{W_n}{U_n} \cos n \varphi \right\}, \end{aligned} \right.$$

wo wieder r und φ , statt f und ϑ gesetzt sind.

Wir wiederholen noch einmal die Bedingungen, unter denen (11) gültig ist:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{2\pi r}{\lambda} &\text{ groß; } r \text{ groß gegen } g, \\ &\lambda \text{ groß gegen } \frac{g^2}{2r}. \end{aligned} \right.$$

Wir werden später (§ 7) sehen, daß, falls der Draht ein absoluter Leiter ist, sein wird:

$$(13) \quad \frac{W_n}{U_n} = - \frac{J_n(gx)}{Q_n(gx)}$$

und wir erhalten dann aus (11):

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} Z' &= - \frac{iA}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{i(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda} + \frac{\pi}{4})} \\ &\quad \left\{ \frac{J_0(gx)}{Q_0(gx)} + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{J_n(gx)}{Q_n(gx)} \cos n \varphi \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ist $gx = 2\pi g/\lambda$ klein, so folgt nach § 2:

$$(15) \quad \frac{J_0(gx)}{Q_0(gx)} = \frac{1}{\lg \frac{gx \gamma i}{2}}, \quad \frac{J_n(gx)}{Q_n(gx)} = - \frac{2n(gx)^{2n}}{2^{2n}(n!)^2}$$

und:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} Z' &= - \frac{iA}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{i(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda} + \frac{\pi}{4})} \\ &\quad \left\{ \frac{1}{\lg \frac{gx \gamma i}{2}} - 4 \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot n \cdot (gx)^{2n}}{2^{2n}(n!)^2} \cdot \cos n \varphi \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wir werden in § 8 denselben Ausdruck (16) in anderer Weise ableiten und dadurch zugleich die Richtigkeit des obigen Näherungsverfahrens beweisen.

Für den Fall eines absoluten Leiters ist $Z'' = 0$ und folglich das Integral (5) direkt nicht zu gebrauchen. Wir wollen jetzt ein analoges Integral ableiten für einen absoluten Leiter.

Wir haben laut (11) und (6), § 3:

$$(17) \quad Z' = -A e^{i\omega t} \left\{ \frac{J_0(gx) Q_n(rx)}{Q_0(gx)} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{e^n \cdot J_n(gx) Q_n(rx)}{Q_0(gx)} \cos n\varphi \right\}.$$

Führen wir wieder die Bezeichnung h ein, wie am Anfang dieses Paragraphen, und schreiben g statt r , also:

$$h = \sqrt{f^2 + g^2 - 2fg(\cos(\varphi - \vartheta))},$$

so ist laut (6) leicht zu sehen, daß:

$$Z' = -\frac{A e^{i\omega t}}{2\pi} \int_0^{2\pi} Q_0(xh) X d\varphi$$

ist, wo

$$X = \left\{ \frac{1}{Q_0(gx)} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{e^n \cos n\varphi}{Q_0(gx)} \right\}$$

ist. Bilden wir jetzt laut § 3 die Summe $\psi + \psi'$ für einen absoluten Leiter und berücksichtigen (18), § 2, so folgt für $r = g$:

$$A e^{i\omega t} X = -i\omega g(\psi + \psi') = -g \frac{\partial(\psi + \psi')}{\partial t}$$

und demnach:

$$(18) \quad Z' = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} Q_0(xh) \frac{\partial(\psi + \psi')}{\partial t} g d\varphi,$$

oder laut (4)

$$(19) \quad Z' = -\frac{i\omega}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega(t - \frac{R}{c})}}{R} g \cdot (\psi_1 + \psi'_1) dz d\varphi,$$

wo also $\psi + \psi' = e^{i\omega t}(\psi_1 + \psi'_1)$ die gesamte magnetische Kraft für $r = g$ ist.

Nach Ausführung der Integration muß in (18) und (19) statt f und ϑ wieder r und φ gesetzt werden.

§ 6. Berechnung der im Drahte absorbierten Energie.

Da wir keine elektrische bez. magnetische Hysteresis voraussetzen, so müssen wir annehmen, daß die im Drahte absorbierte Energie E lediglich durch die Joulesche Wärme bedingt wird.

Wie wir schon angenommen hatten, ist der Außenraum ein reines Dielektrikum, und zwar Luft, d. h. $\kappa = \omega/c$.

In diesem Falle wird die algebraische Summe der durch einen, dem Draht konzentrischen Zylinder vom Radius r ein- und ausströmenden Energie gleich dem oben genannten E sein. Wir brauchen aber die Berechnung nur für die Einheit der Länge des Drahtes auszuführen, da längs der Achse des letzteren keine Energie ein- bez. ausströmt.

Nach dem Satze von Poynting erhalten wir für die im Drahte auf der Einheit der Länge, in der Einheit der Zeit, in Form von Joulescher Wärme absorbierten Energie E den Ausdruck:

$$(1) \quad E = - \frac{r}{4\pi} \int_0^{2\pi} \bar{n} \cdot \nabla E \bar{H} d\varphi,$$

wobei E unbedingt positiv oder Null sein muß.

Im Ausdruck (1) bedeutet \bar{n} den Einheitsvektor längs der äußeren Normale zum Zylinder, und $\nabla E \bar{H}$ das Vektorprodukt zwischen der elektrischen Kraft E und der magnetischen \bar{H} .

Bezeichnen wir den Einheitsvektor der Komponente von $\nabla E \bar{H}$ längs der Normale durch $\bar{\gamma}$, so erhalten wir

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{n} \cdot \nabla E \bar{H} = \bar{n} \cdot \bar{\gamma} \cdot Z \psi \sin(EH) = \bar{n} \cdot \bar{\gamma} \cdot Z \psi \\ \text{und für den zweiten Fall} \\ \bar{n} \cdot \nabla E \bar{H} = \bar{n} \cdot \bar{\gamma} \cdot \zeta \Phi. \end{array} \right.$$

Außerdem müssen wir berücksichtigen, daß das skalare Produkt $\bar{\gamma} \bar{n}$ den Wert hat:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Für den ersten Fall} \quad \bar{\gamma} \bar{n} = -1 \\ \text{und für den zweiten} \quad \bar{\gamma} \bar{n} = 1. \end{array} \right.$$

Indem wir durch $\Re(y)$ den reellen Teil einer Größe y bezeichnen, erhalten wir aus (1), (2) und (3) für den mittleren Wert von E während einer Periode T für den ersten Fall:

$$(4) \quad E = \frac{r}{4\pi T} \int_0^T \int_0^{2\pi} [\Re(Z) + \Re(Z')] \cdot [\Re(\psi) + \Re(\psi')] dt d\varphi.$$

Diesen Ausdruck können wir in drei Teile spalten und zwar:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} E_1 &= \frac{r}{4\pi T} \int_0^T \int_0^{2\pi} \Re(Z) \cdot \Re(\psi) dt d\varphi, \\ E_2 &= \frac{r}{4\pi T} \int_0^T \int_0^{2\pi} \Re(Z') \cdot \Re(\psi') dt d\varphi, \\ E_3 &= \frac{r}{4\pi T} \int_0^T \int_0^{2\pi} [\Re(Z) \Re(\psi') + \Re(Z') \Re(\psi)] dt d\varphi \end{aligned} \right.$$

und

$$E = E_1 + E_2 + E_3.$$

Da E_1 unverändert bleibt, ob der Draht da ist oder nicht, und da im letzteren Fall keine Energie absorbiert wird, so muß E_1 Null sein. E_2 ist die von den reflektierten Wellen in den Raum ausgestrahlte Energie und muß folglich stets eine *negative* Größe sein, und E_3 ist die zum Drahte strömende Energie und muß folglich eine *positive* Größe und dem absoluten Werte nach größer oder gleich E_2 sein.

Unter Berücksichtigung von (13) und (20), § 2 und der §§ 3 und 4 erhalten wir für die E nach einigen elementaren, aber langwierigen Rechnungen, da $P_n(x)$ und $J_n(x)$ für reelle positive x reell sind, und falls wir setzen:

$$(6) \quad \frac{W_n}{U_n} = \alpha_n + i\beta_n,$$

wo α_n und β_n reelle Größen sind, folgende Ausdrücke:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} E_1 &= 0, \\ E_2 &= -\frac{\pi A^2}{8\mu\omega} \left\{ \alpha_0^2 + \beta_0^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n^2 + \beta_n^2) \right\}, \\ E_3 &= +\frac{\pi A^2}{8\mu\omega} \left\{ \frac{2}{\pi} \beta_0 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ganz analoge Ausdrücke erhalten wir für die im zweiten Falle absorbierte Energie $E' = E_1' + E_2' + E_3'$, nur daß in (7) statt α_n und β_n , α_n' und β_n' stehen werden, wo

$$(8) \quad \frac{W_n'}{U_n'} = \alpha_n' + i\beta_n'$$

ist.

Laut unserer Annahme: Außenraum = Luft, ist $\mu = 1$. Die Ausdrücke (7) gelten auch für $\epsilon > 1$.

Wir sehen, daß E bez. E' von r unabhängig sind, wie es auch sein muß, da im Außenraum keine Energie absorbiert wird.

Wir erhalten also:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= E_2 + E_3 = \frac{\pi A^2}{8\mu\omega} \\ &\quad \left\{ \frac{2\beta}{\pi} - \alpha_0^2 - \beta_0^2 + 2 \sum_1^{\infty} \left(\frac{2\beta_n}{\pi} - \alpha_n^2 + \beta_n^2 \right) \right\} \end{aligned} \right.$$

und einen analogen Ausdruck für E' .

Da E bez. E' unbedingt positiv oder Null sein müssen, folgern wir aus (9), daß

$$(10) \quad \sqrt{\alpha_n^2 + \beta_n^2} < 1 \quad \text{und} \quad \sqrt{\alpha_n'^2 + \beta_n'^2} < 1$$

sind.

Andererseits sehen wir, daß tatsächlich E_2 und E_2' negativ und E_3 und E_3' positiv sind, denn E und E' sind positiv.

Für die E können wir noch andere, mehr anschaulichere Ausdrücke bilden. Zu dem Zwecke benutzen wir (13), § 2 und führen folgende Bezeichnungen ein:

$$(11) \quad \frac{W_n}{U_n} = -\frac{1}{\frac{i\pi}{2} + \gamma_n + i\delta_n}, \quad \frac{W_n'}{U_n'} = -\frac{1}{\frac{i\pi}{2} + \gamma_n' + i\delta_n'},$$

wo

$$(12) \quad \gamma_n + i\delta_n = \frac{\mu x' J_n'(gx') P_n(gx) - \mu' x J_n(gx') P_n'(gx)}{\mu x' J_n'(gx') J_n(gx) - \mu' x J_n(gx') J_n'(gx)},$$

$$(13) \quad \gamma_n' + i\delta_n' = \frac{\mu' x J_n'(gx') P_n(gx) - \mu x' J_n(gx') P_n'(gx)}{\mu' x J_n'(gx') J_n(gx) - \mu x' J_n(gx') J_n'(gx)}$$

und γ und δ reelle Größen sind.

Hieraus erhalten wir:

$$(14) \quad \begin{cases} E_2 = -\frac{A^2 \pi}{8 \mu \omega} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_0\right)^2 + \gamma_0^2} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_n\right)^2 + \gamma_n^2} \right\}, \\ E_3 = +\frac{A^2 \pi}{8 \mu \omega} \left\{ \frac{\frac{2 \delta_0}{\pi} + 1}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_0\right)^2 + \gamma_0^2} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{\frac{2 \delta_n}{\pi} + 1}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_n\right)^2 + \gamma_n^2} \right\} \\ \text{und} \\ E = E_2 + E_3 = \frac{A^2}{4 \mu \omega} \left\{ \frac{\delta_0}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_0\right)^2 + \gamma_0^2} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{\delta_n}{\left(\frac{\pi}{2} + \delta_n\right)^2 + \gamma_n^2} \right\}. \end{cases}$$

Analoge Ausdrücke erhalten wir für E' , E_1' und E_3' , falls wir in (14) γ_n' und δ_n' statt γ_n und δ_n einsetzen.

§ 7. Das Material des Drahtes ist ein absolutes Dielektrikum oder ein absoluter Leiter.

Ist das Material des Drahtes ein absolutes Dielektrikum, so ist κ' reell und laut (12) und (13) des vorigen Paragraphen folgt $\delta_n = \delta_n' = 0$, und demnach

$$(1) \quad E_2 = -\frac{A^2 \pi}{8 \mu \omega} \left\{ \frac{1}{\frac{\pi^2}{4} + \gamma_0^2} + 2 \sum_1^{\infty} \frac{1}{\frac{\pi^2}{4} + \gamma_n^2} \right\},$$

$$\text{und} \quad \begin{aligned} E_3 &= -E_2 \\ E &= 0. \end{aligned}$$

Entsprechende Ausdrücke erhalten wir für E' , E_2' und E_3' .

Ist das Material des Drahtes ein absoluter Leiter, so ist $\kappa' = \infty$, und wir erhalten aus (14), § 3 und (12), § 4:

$$(2) \quad B_0 = -\frac{A J_0(gx)}{Q_0(gx)}, \quad B_n = -\frac{2 \epsilon^n A J_n(gx)}{Q_n(gx)}$$

und

$$(3) \quad B_0' = -\frac{A \kappa}{\omega \mu} \cdot \frac{J_0'(gx)}{Q_0'(gx)}, \quad B_n' = -\frac{2 \epsilon^n A \kappa J_n'(gx)}{\omega \mu Q_n'(gx)}$$

und deshalb aus (11), § 6:

$$\delta_n = \delta_n' = 0$$

und

$$(4) \quad \gamma_n = \frac{P_n(gx)}{J_n(gx)}, \quad \gamma_n' = \frac{P_n'(gx)}{J_n'(gx)}$$

und

$$\begin{aligned} E &= 0, \\ E_2 &= -E_3. \end{aligned}$$

wobei wir für E_2 denselben Ausdruck (1) erhalten, nur, daß an Stelle der dortigen γ_n und γ'_n die Werte (4) treten.

Wir sehen, daß ein absoluter Leiter und ein absolutes Dielektrikum sich ganz gleich verhalten bezüglich der reflektierten und absorbierten Energien, d. h. in beiden Fällen wird keine Energie absorbiert und die zum Draht hinströmende Energie wird wieder vollständig in den Außenraum zerstreut. Der Unterschied ist nur der, daß, während beim absoluten Leiter die zum Drahte strömende Energie von der Oberfläche des letzteren sofort reflektiert wird, dringt sie beim absoluten Dielektrikum in den Draht, um von dort unvermindert zurückzukommen.

Anbei möchten wir noch einige Bemerkungen bezüglich der von J. J. Thomson „Notes on Recent Researches in Electricity and Magnetism“ gemachten Berechnung der Reflexion an einem Draht aus absolutem Leiter machen.

Auf p. 263 des genannten Werkes führt Thomson die Heinesche Funktion $K_0(x)$ ein, welche nichts anderes ist als $-P_0(x)$ bei reellem x .

Wie wir in § 2 gesehen haben, ist $P_0(x)$ bei $x = \infty$ endlich nur bei reellem x . J. J. Thomson gibt weiter für große x einen Grenzwert für $-P_0(x)$ an, welcher der Funktion

$$\frac{i\pi}{2} J_0(x) - P_0(x)$$

entspricht. Diese letztere Funktion bezeichnet Heine auch durch $K_0(x)$, macht aber auf den Sprung aufmerksam, welchen $K_0(x)$ besitzt beim Übergang vom komplexen zum reellen x . Da wir aber beim Übergange zu $\sigma=0$ bei der Lösung unseres physikalischen Problems keinen Sprung annehmen konnten, so stellten wir an die Spitze die Bedingung (6), § 1.

Weiter gebraucht Thomson § 361, p. 429 bei der Lösung des Problems der Reflexion im Falle eines absoluten Leiters wieder die Funktion $K_0(x) = -P_0(x)$, was unseren Ausdrücken (2) und (3) dieses Paragraphen und der Bedingung (6), § 1 widerspricht. Auf p. 430 führt Thomson die Berechnungen mit Hilfe von $P_0(x)$, gibt aber p. 431, § 364 für die Grenze bei großem x einen Wert an, welcher der Funktion $Q_0(x)$ entspricht.

Wir kommen weiter unten noch einmal darauf zurück.

Gesetzt den Fall, wir hätten für den Außenraum bei x reell die Funktion $P_n(x)$ gebraucht. Wir hätten dann bei beliebigem x' erhalten:

$$E_2 = E_2' = 0,$$

d. h. die gesamte vom Draht reflektierte Energie ist Null. Außerdem wäre für einen absoluten Leiter oder absolutes Dielektrikum²

$$E_3 = E_3' = 0,$$

d. h. die gesamte zuströmende Energie wäre Null.

Dieses rechtfertigt noch einmal, außer der Bedingung (6), § 1, die Einführung der Funktion Q_n .

§ 8. Die Wellenlänge ist groß im Verhältnis zum Durchmesser des Drahtes.

Wir nehmen wie früher für den Außenraum Luft an, also

$$\sigma = 0; \quad \varepsilon = \mu = 1,$$

(1)

$$x = \frac{2\pi}{\lambda}$$

und λ groß gegen g .

Als Material des Drahtes wählen wir Kupfer und haben daher

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu' = 1 \text{ und } \sigma' = \text{ca. } 64 \cdot 10^{-6}. \\ \text{Laut § 1} \quad x' = a - ib, \\ a > 0, \quad b > 0, \\ a = \sqrt{\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2}}, \quad b = \sqrt{\frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2}}. \end{array} \right.$$

(3)

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \varepsilon'}{\lambda^2}, \quad \beta = \frac{8\pi^2 c \sigma'}{\lambda}.$$

Dann ist

(4)

$$\frac{\alpha}{\beta} = \varepsilon' \cdot \frac{1}{2\lambda c \sigma'}.$$

Um die Größenordnungen zu fixieren, nehme wir z. B. an:

$$\lambda = 10^3 \text{ cm}; \quad g = 0,2 \text{ cm. Woraus folgt:}$$

$$x = 6,28 \cdot 10^{-3}; \quad gx = 1,26 \cdot 10^{-3};$$

$$\beta = 1,52 \cdot 10^6 \text{ und}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \varepsilon' \cdot 2,6 \cdot 10^{-11}.$$

Wir können also, auch falls die sehr unbestimmte Größe ϵ' bedeutend sein sollte, α gegen β vernachlässigen und schreiben:

$$(5) \quad \kappa' = \sqrt{\frac{\beta}{2}} (1 - i) = 2\pi \sqrt{\frac{c \sigma'}{\lambda}} (1 - i)$$

und in Zahlen, für unser Beispiel:

$$\kappa' = 853,4(1 - i), \quad g\kappa' = 170,7(1 - i).$$

Da die Wellenlänge groß im Vergleich zum Durchmesser des Drahtes ist, so können wir die einfallende Welle, in der Umgebung des Drahtes, sehr genau darstellen durch:

$$(6) \quad \begin{cases} Z = A e^{i\omega t} \{J_0(r\kappa) + 2 \sum_1^s i^n J_n(r\kappa)\}, \\ \zeta = \frac{\kappa A}{\omega} e^{i\omega t} \{J_0'(r\kappa) + 2 \sum_1^s i^n J_n'(r\kappa)\}, \end{cases}$$

wo die Größe s dem am Schlusse des § 2 Gesagten entspricht. Infolgedessen sind alle Koeffizienten B_n , B_n' und C_n , C_n' für $n > s$ gleich Null.

Da $g\kappa'$ groß ist und n bzw. s verhältnismäßig klein, so können wir statt (9), § 2 schreiben:

$$(7) \quad \frac{J_n'(g\kappa')}{J_n(g\kappa')} = i.$$

Deshalb erhalten wir unter Benutzung der entsprechenden Formeln aus § 2 für kleine $x = g\kappa$ für die Klammerwerte von (14), § 3 und (12), § 4:

$$(8) \quad 1 - \frac{1}{g J_n(g\kappa) Q_n(g\kappa) F} = 1 - \frac{2n}{i\kappa' g + n},$$

$$(9) \quad 1 + \frac{1}{g J_n'(g\kappa) Q_n'(g\kappa) F_1} = 1 - \frac{4(n+1)n}{i(\kappa' g)^2 n - \kappa^2 g^2},$$

$$0 < n \leq s,$$

und für $n = 0$

$$(8a) \quad 1 - \frac{1}{1 - i\kappa' g \lg \frac{\gamma g \kappa i}{2}},$$

$$(9a) \quad 1 - \frac{4}{2g^2 \kappa^2 \lg \frac{\gamma g \kappa i}{2} + g^2 \kappa'^2}.$$

Wir können also, da die in (8), (8a), (9) und (9a) zu 1 zu addierenden Werte bei großem κ' sehr klein sind, statt der

Klammerwerte 1 schreiben und kommen so zu den Ausdrücken (2) und (3) § 7, d. h. unser Draht wird sich in bezug auf Reflexion wie ein absoluter Leiter verhalten.

Wir erhalten demnach für die unmittelbare Nähe des Drahtes, laut (15) § 5:

$$(10) \quad Z' = -A e^{i\omega t} \left\{ \frac{\lg \frac{\lambda}{\pi r \gamma i}}{\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma i}} + 2 \sum_{n=1}^s \frac{i^n \cdot g^{2n} \cdot \pi^n}{n! r^n \lambda^n} \cos n \varphi \right\}.$$

Diese Reihe wird aber sehr schnell abnehmen und wir begnügen uns deshalb mit dem Gliede $n = 1$ und haben:

$$(10a) \quad Z' = -A e^{i\omega t} \left\{ \frac{\lg \frac{\lambda}{\pi r \gamma i}}{\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma i}} + \frac{2 i \pi g^2}{r \lambda} \cos \varphi \right\}.$$

Mit derselben Annäherung ist für die einfallende Welle:

$$(11) \quad Z = A e^{i\omega t} \left\{ 1 + \frac{2 i \pi \varepsilon}{\lambda} \cos n \varphi \right\},$$

und daher für die gesamte elektrische Kraft:

$$(12) \quad Z' + Z = A e^{i\omega t} \left\{ \frac{\lg \frac{r}{g}}{\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma i}} + \frac{2 i \pi}{r \lambda} \cdot (r^2 - g^2) \cos \varphi \right\}.$$

Für $r = g$ muß, da sich der Draht wie ein absoluter Leiter verhält, $Z + Z' = 0$ sein. Dies folgt auch aus (12).

Für sehr große r erhalten wir aus (14a), § 2:

$$Q_n = i^{n+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \cdot e^{-i(x - \frac{\pi}{4})}$$

$$n \leq s.$$

Mit Benutzung dieses und der Werte (15), § 5 erhalten wir den Ausdruck (16), § 5, mit nur dem Unterschiede, daß hier s statt ∞ stehen wird. Der Unterschied fällt aber sofort weg, falls wir tatsächlich zu einem absoluten Leiter übergehen und r genügend groß wählen.

Dies zeigt uns die Richtigkeit des im § 5 angewandten Näherungsverfahrens.

Indem wir auch hier mit dem Gliede $n = 1$ abbrechen, erhalten wir:

$$(13) \quad Z' = -\frac{iA}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{\frac{i}{2}(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda} + \frac{\pi}{4})} \left\{ -\frac{1}{\lg \frac{\lambda}{\pi g r}} + \frac{4\pi^2 g^2}{\lambda^2} \cos \varphi \right\}$$

Dieser letzte Ausdruck ist für uns interessant wegen des Unterschiedes zwischen unserer Lösung und derjenigen von J. J. Thomson, l. c. p. 432.

Wir gehen jetzt weiter in unserer Berechnung und erhalten, falls wir uns wieder mit dem Gliede $n = 1$ beschränken, für unmittelbare Nähe des Drahtes:

$$(14) \quad \Phi' = iA e^{i\omega t} \left\{ \frac{g^2 \pi}{\lambda r} - i \frac{g^2}{r^2} \cos \varphi \right\}$$

und

$$(15) \quad \Psi = iA e^{i\omega t} \left\{ -\frac{\pi r}{\lambda} + i \cos \varphi \right\}.$$

Also

$$(16) \quad \Phi + \Psi = -iA e^{i\omega t} \left\{ \frac{\pi}{\lambda r} (r^2 - g^2) - \frac{i}{r^2} (r^2 - g^2) \cos \varphi \right\}.$$

Weiter wird sein

$$(17) \quad R + R' = -A e^{i\omega t} \left\{ 1 + \frac{g^2}{r^2} \right\} \sin \varphi.$$

Die gesamte elektrische Kraft Y ist:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} Y &= (\Phi + \Psi) \cos \varphi + (R + R') \sin \varphi \\ &= -A e^{i\omega t} \left\{ 1 + \frac{i\pi}{\lambda r} (r^2 - g^2) \cos \varphi - \frac{g^2}{r^2} \cos 2\varphi \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wie wir sehen, ist auch hier $\Phi + \Psi = 0$ für $r = g$.

Die Quadrate der Amplituden von (18) und (12) werden gleich sein den Quadraten der entsprechenden Moduln. Und zwar unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung:

$$(19) \quad |Z + Z'|^2 = A^2 \left(\lg \frac{r}{g} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{2\pi^2 (r^2 - g^2) \cos \varphi}{\lambda r \lg \frac{r}{g}}}{\left(\lg \frac{\lambda}{\pi g r} \right)^2 + \frac{\pi^2}{4}}$$

und

$$(20) \quad |Y|^2 = A^2 \cdot \left\{ 1 - \frac{2g^2}{r^2} \cos 2\varphi \right\}.$$

Und da die Glieder, welche in (19) und (20) zu 1 addiert werden, sehr klein sind, so können wir mit genügender Annäherung schreiben:

$$(21) \quad \frac{|Z + Z'|^2}{|Y|^2} = \left(\lg \frac{r}{g}\right)^2 \cdot \frac{1}{\left(\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma}\right)^2 + \frac{\pi^2}{4}},$$

und, unsere Zahlenwerte eingesetzt, erhalten wir:

$$(22) \quad \frac{|Z + Z'|^2}{|Y|^2} = \frac{1}{5} = \left(\frac{1}{2,3}\right)^2$$

für $r = 5$ cm.

Das obige in Worte umgesetzt ergibt: Im zweiten Fall, d. h. die elektrische Kraft der einfallenden Welle ist senkrecht zur Achse des Drahtes, geht, wie aus (20) folgt, die Welle am Draht beinahe ungeschwächt vorbei, folglich ist in diesem Falle eine verschwindende Reflexion und ebenfalls verschwindend ist die Schirmwirkung des Drahtes.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im ersten Falle, wo also die elektrische Kraft der einfallenden Welle parallel zur Achse des Drahtes ist. Hier haben wir starke Reflexion und Schirmwirkung und die gesamte elektrische Kraft wird geschwächt, und zwar bei unserem Beispiel um 2,3 mal.

Wir gehen jetzt zur Berechnung der im Drahte absorbierten Energie über.

Zu dem Zwecke kehren wir zum § 6 zurück. Bei der Ausrechnung der Energie werden wir uns mit den ersten Gliedern, d. h. mit den Größen γ_0 , δ_0 , γ'_0 und δ'_0 begnügen.

Wir erhalten nach einigen Vereinfachungen:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_0 = -\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma} - \frac{1}{4\pi g \sqrt{\frac{c\sigma'}{\lambda}}}, \quad \delta_0 = \frac{1}{4\pi g \sqrt{\frac{c\sigma'}{\lambda}}}, \\ \gamma'_0 = +\frac{1}{2\pi g \sqrt{\frac{\sigma'c}{\lambda}}} \cdot \lg \frac{\lambda}{\gamma g \pi} - \frac{\lambda^2}{2\pi^2 g^2}, \quad \delta'_0 = \frac{1}{2\pi g \sqrt{\frac{\sigma'c}{\lambda}}} \cdot \lg \frac{\lambda}{\gamma g \pi}. \end{array} \right.$$

Daraus folgt:

$$(24) \quad E = \frac{A^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{c}\right)^{3/2}}{32 \cdot \pi^2 g \sqrt{\sigma'}} \cdot \frac{1}{\frac{\pi^2}{4} + \left(\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma}\right)^2}.$$

und

$$(25) \quad E' = \frac{A^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{c}\right)^{3/2}}{4 \cdot \sqrt{\sigma'}} \cdot \frac{\pi^2 g^3 \lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma}}{\lambda^4}.$$

Bei dieser Berechnung ist angenommen:

$$\gamma_0 = -\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma} \quad \text{und} \quad \gamma'_0 = -\frac{\lambda^2}{2 \pi^2 g^2}$$

und in (25) ist $(\pi/2 + \delta'_0)^2$ vor γ'^2_0 vernachlässigt worden. Aus (24) und (25) erhalten wir:

$$(26) \quad \frac{E}{E'} = \frac{\lambda^4}{8 \pi^4 g^4 \cdot \lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma} \cdot \left(\frac{\pi^2}{4} + \left(\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma} \right)^2 \right)}.$$

Wir sehen also aus diesem Ausdruck, daß das Verhältnis E/E' sehr groß ist, so daß also im zweiten Falle verschwindend wenig absorbiert wird im Verhältnis zum ersten Falle.

Rekapitulieren wir das Vorhergehende, so müssen wir schließen, daß im ersten Falle viel reflektiert und viel absorbiert wird und im zweiten wenig reflektiert und wenig absorbiert wird.

§ 9. Zusammenfassung.

Wir setzten an die Spitze unserer Arbeit die Bedingung (6), § 1 und sahen, daß wir nur dadurch ein richtiges Resultat erhalten konnten, indem wir die Hankelsche Zylinderfunktion für die Lösung benutzten.

Die §§ 3 und 4 geben uns die allgemeinen Lösungen, von welchen man zu beliebigen Spezialfällen übergehen kann.

In § 5 führten wir ein von dem Verfasser gefundenes allgemeines Integral der Maxwellschen Gleichungen an, welches, auf den Fall 1 angewendet, uns zur Lösung des § 3 führt. Durch eine Annäherung erhalten wir eine Lösung (16), § 5 für große r , deren Richtigkeit durch direkte Ableitung in § 8 gezeigt wird. Das Integral (18), § 5 bietet auch ein gewisses Interesse.

In § 6 wird die im Drahte absorbierte Energie berechnet, ebenso die *zum* und *vom* Drahte strömende. Die Rechnung wird ganz allgemein geführt bei der Voraussetzung, daß das den Draht umgebende Medium ein Dielektrikum ist.

In § 7 werden zwei Spezialfälle in Betracht gezogen: 1. der Draht ist ein absoluter Leiter; 2. der Draht ist ein

absolutes Dielektrikum. Es werden die Energien und die Koeffizienten B_n und B'_n berechnet. Weiter wird auf die Abweichung unserer Lösung von derjenigen von J. J. Thomson hingewiesen. Außerdem wird noch einmal die Einführung der Hankelschen Funktion bez. der Bedingung (6), § 1 als erforderlich gezeigt.

In § 8 wird die Berechnung für eine im Verhältnis zum Drahtdurchmesser große Wellenlänge ausgeführt, und zwar für einen Draht aus Kupfer. Dabei zeigt sich, daß die Konstanten des Materials des Drahtes praktisch herauspringen, d. h. der Draht verhält sich in bezug auf Reflexion wie ein absoluter Leiter. Da er aber doch keiner ist, so muß er Energie absorbieren, obwohl sehr wenig. Diese Energie wird berechnet und es zeigt sich, daß das Verhältnis der absorbierten Energien bei den Fällen 1 und 2 sehr groß ist. Außerdem wird auf die Schirmwirkung hingewiesen und das am Schlusse des § 8 ausgesprochene Resultat ist auch sehr charakteristisch.

Wie leicht aus § 8 zu ersehen ist, berechnet sich die Wellenlänge λ_1 im Drahte für Fall 1 zu:

$$(1) \quad \lambda_1 = \frac{2\pi}{\Re(\kappa')} = \sqrt{\frac{\lambda}{c\sigma'}}$$

und wenn wir die Zahlenwerte unseres Beispiels einsetzen:

$$\lambda_1 = 0,0072 \text{ cm.}$$

Aus (1) folgt weiter:

$$(2) \quad \frac{\lambda_1}{\lambda} = \sqrt{\frac{1}{\lambda c \sigma'}}$$

Laut § 2 und § 3 erhalten wir:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} Z'' &= -\frac{iA \cdot e^{i\omega t}}{\kappa' \sqrt{g r}} \cdot e^{-i\kappa'(g-r)} \\ &\left\{ \frac{1}{\lg \frac{\lambda}{\pi g i \gamma}} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n n \cdot \pi^n \cdot g^n}{n! \lambda^n} \cdot \cos n \varphi \right\}, \end{aligned} \right.$$

welche Reihe sehr schnell abfällt und so lange gilt, bis man noch $\kappa' r$ groß annehmen kann.

Der Abstand d von der Oberfläche, auf welchen sich die Amplitude um den e^{ten} Teil vermindert hat, ist:

$$(4) \quad d = g - r_1 = \frac{1}{\text{imag. Teil von } \kappa'} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{\sigma' c}} = \frac{\lambda_1}{2\pi}$$

und bei unseren Zahlenwerten:

$$d = 0,023 \text{ mm.}$$

Einer Verminderung um den a^{ten} Teil entspricht ein Abstand d_1 :

$$(5) \quad d_1 = \frac{\lambda_1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Log } a}{0,434};$$

z. B. ist bei $a = 100$; $d_1 = 0,11 \text{ mm}$ ($0,434 = \text{Log } e$).

Für $r = 0$ folgt aus § 3:

$$(6) \quad Z'_{r=0} = - \frac{i A}{\lg \frac{\lambda}{\pi g \gamma i}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{g \kappa'}} \cdot e^{i \omega t} \cdot e^{-i \kappa' g}.$$

Demnach folgt aus (3), falls wir uns mit dem ersten Gliede begnügen:

$$(7) \quad \frac{Z''_{r=0}}{Z''_{r=g}} = \sqrt{2\pi g \kappa'} \cdot e^{-i \kappa' g},$$

d. h. dies Verhältnis wird eine verschwindend kleine Größe sein.

St. Petersburg, Juli 1905.

(Eingegangen 25. Juli 1905.)

Anmerkung. Ich möchte zu der Arbeit von W. Seitz (Ann. d. Phys. 16. p. 747. 1905), welche mir leider erst nach Absendung des Manuskripts in die Hände gekommen ist und welche dasselbe Thema behandelt, folgendes bemerken.

Auf p. 751 (XII) gebraucht Seitz für den Außenraum als Lösung die Funktion:

$$K_n(p) = -P_n(p).$$

Laut meiner Arbeit müßte auch hier, d. h. bei reellem p , die von mir gebrauchte modifizierte Hankelsche Funktion:

$$Q_n(p) = \frac{i\pi}{2} J_n(p) - K_n(p).$$

benutzt werden.

Es folgt daraus mit anderen Worten, daß die Lösung von W. Seitz der Bedingung (6), § 1 meiner Arbeit widerspricht. Außerdem muß in den Klammern in (XII) und (XIII) vor der Eulerschen Konstante statt + ein - stehen. (Vgl. Anmerkung zu § 2 meiner Arbeit.)

St. Petersburg, September 1905.

**5. Die Fortpflanzung der Strahlung in
dispargierenden und absorbierenden Medien;
von M. Laue.¹⁾**

Einleitung.

Beim Fortschreiten in einem Medium, welches Dispersion oder selektive Absorption oder beides zugleich aufweist, erleidet eine Lichtwelle stets Änderungen ihrer Form; denn die einzige Differentialgleichung, welche ein Fortschreiten ohne Deformation zuläßt, die Wellengleichung

$$a^2 \Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}$$

gilt für solche Körper nicht; sie ergibt ja weder Dispersion noch Absorption. An dem Beispiel eines die Elektrizität leitenden Mediums, für das die elektromagnetische Lichttheorie in ihrer ältesten Gestalt auf die sogenannte Telegraphengleichung

$$a^2 \Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + 2b \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

führt, haben die Herren Poincaré²⁾, Picard³⁾ und Voigt⁴⁾ diese Änderung näher untersucht; der letztere Autor hat auch darauf hingewiesen, daß sie sich im Spektrum des Lichtes bemerkbar machen muß. Der Zweck der folgenden Untersuchung soll sein, den Schluß von der Änderung der Schwingungsform auf die Änderung des Spektrums ohne Beschränkung auf eine bestimmte Differentialgleichung rechnerisch durchzuführen.

Das Verfahren, welches wir anwenden wollen, beginnt damit, daß wir die gegebene Schwingung im Ausgangspunkt

1) Der vorliegende Aufsatz führt ein Thema weiter aus, welches schon in zwei Arbeiten desselben Titels in den Göttinger Nachrichten (1904. p. 480 und 1905. p. 117) behandelt wurde.

2) H. Poincaré, *Compt. rend.* 117. p. 1027. 1893.

3) E. Picard, *Compt. rend.* 118. p. 16. 1894.

4) W. Voigt, *Wied. Ann.* 68. p. 598. 1899 und *Ann. d. Phys.* 4. p. 203. 1901.

durch ein Fouriersches Integral als Übereinanderlagerung reiner Sinusschwingungen darstellen. Da das Experiment lehrt, daß für alle optischen Erscheinungen das Superpositionsprinzip gilt, müssen wir annehmen, daß alle Differentialgleichungen, welche in der Optik eine Rolle zu spielen berufen sind, linear sein werden; dann aber läßt sich zu ihrer Lösung die Methode der Summation der Partikularlösungen anwenden, also jede der Sinusschwingungen, in welche wir die Anfangserregung aufgelöst haben, so behandeln, wie wenn sie allein vorhanden wäre. Durch Summation über alle Sinusschwingungen erhalten wir die gesuchte Lösung. Machen wir über die Abhängigkeit des Brechungsindex n , und des Absorptionskoeffizienten κ , von der Schwingungszahl ν keine speziellen Annahmen, so bleibt uns noch immer die Möglichkeit offen, auf eine bestimmte Klasse von Körpern, d. h. auf eine bestimmte Differentialgleichung zu spezialisieren. Einer Voraussetzung allgemeiner Art bedürfen wir freilich: n , und κ , sollen *langsam* veränderliche Funktionen von ν sein; die Erläuterung dieses Begriffes wird zeigen, daß diese Einschränkung keinen für die Physik in Betracht kommenden Fall ausschließt.

Der Hauptvorteil des anzuwendenden Verfahrens liegt aber darin, daß wir mit Hilfe der von Hrn. Planck¹⁾ angegebenen Formeln von dem Integral, welches die Schwingungsform darstellt, unmittelbar zu einer Integraldarstellung für die Intensität der Schwingung als Funktion der Zeit und für ihre Verteilung über das Spektrum gelangen. Wir übernehmen, um den Anschluß an diese Formeln zu erleichtern, auch die von Hrn. Planck eingeführten Bezeichnungen. Aber insofern verändern wir die Gleichungen, als wir an die Stelle der dort auftretenden trigonometrischen Funktionen die Exponentialfunktion mit imaginärem Argument setzen; dadurch wird das Rechnen mit ihnen wesentlich kürzer und übersichtlicher; durch Fortlassen des imaginären Teiles erhält man sie in ihrer ursprünglichen Gestalt wieder. Außerdem fügen wir die das Wesen der Sache nicht beeinflussenden Faktoren hinzu, welche bei einer Kugelwelle die Abnahme der Amplitude und

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900. Das Zeichen l. c. in den folgenden Anmerkungen verweist stets auf diese Arbeit.

Intensität mit wachsender Entfernung von der Lichtquelle angeben.

Im letzten Abschnitt, im § 7, werden wir noch auf das Verhalten der Strahlung bei der Reflexion und Brechung an der Grenze dispergierender und absorbierender Medien, sowie bei der spektroskopischen Zerlegung eingehen. Die drei Probleme sind einander so ähnlich, daß sich die bei der Untersuchung über die Fortpflanzung erhaltenen Resultate fast mühelos übertragen lassen.

§ 1. Die Fortpflanzung einer Kugelwelle.

Wir legen eine linear polarisierte Kugelwelle der Betrachtung zugrunde. Ihre elektrische Feldstärke im Punkt P geben wir durch das der Formel (5) der zitierten Arbeit¹⁾ entsprechende Integral

$$(1) \quad Z(t) = \frac{1}{r} \int_0^{\infty} d\nu C_{\nu} e^{i(2\pi\nu t - \phi_{\nu})};$$

r soll der Abstand des Punktes P von der Lichtquelle sein. Setzt man hier

$$(2) \quad C_{\nu} e^{i\phi_{\nu}} = 2r \int_{-\infty}^{+\infty} Z(\tau) e^{2\pi i\nu\tau} d\tau$$

ein, so geht (1) in die Fouriersche Integraldarstellung über.

Hat die Welle nun in einem Medium vom Brechungsindex n_{ν} und Absorptionskoeffizienten κ_{ν} ²⁾ die Strecke x zurückgelegt, so ist ihre elektrische Feldstärke an diesem Orte gegeben durch die Gleichung:

$$(3) \quad Z'(t) = \frac{1}{r+x} \int_0^{\infty} d\nu e^{-\kappa_{\nu}x} C_{\nu} e^{i\left[2\pi\nu\left(t - \frac{n_{\nu}x}{v}\right) - \phi_{\nu}\right]}.$$

1) l. c. p. 78.

2) Die Gleichungen werden einfacher, wenn wir im Gegensatz zu der sonst viel gebrauchten Definition die Bedeutung von κ_{ν} dahin festsetzen, daß die Amplitude der Sinusschwingung pro Längeneinheit auf das $e^{-\kappa_{\nu}}$ -fache sinkt.

Bringen wir dies Integral auf die Form

$$(3a) \quad Z'(t) = \frac{1}{r+x} \int_0^{\infty} d\nu C'_\nu e^{i(2\pi\nu t - \phi'_\nu)}$$

und setzen wir zur Abkürzung

$$(4) \quad a_\nu = e^{-\kappa_\nu + \frac{2\pi i}{\nu} n_\nu \nu},$$

so muß

$$(3b) \quad C'_\nu e^{i\phi'_\nu} = a_\nu^\kappa C_\nu e^{i\phi_\nu}$$

sein.

Wir fragen nun nach der Intensität der Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 zur Zeit t , $J_0(t)$. Hr. Planck definiert sie als proportional zur Energie eines von der Strahlung getroffenen Resonators von der Schwingungszahl ν_0 , dessen Dämpfungsdekrement

$$(5) \quad \rho \text{ klein gegen } 1$$

ist, aber doch noch so groß, daß die Zeit des Abklingens einer einmaligen Erregung unmeßbar klein ist. Die erstere Bedingung bezweckt, den Bereich der Schwingungszahlen, auf welche der Resonator merklich anspricht, schmal zu machen; denn seine Breite ist von der Größenordnung von $\rho\nu_0$, hier also klein gegen ν_0 ; die letztere Bestimmung bewirkt, daß der Resonator eine *gleichzeitige* Eigenschaft der Strahlung anzeigt. Daß ρ beiden Bedingungen genügen kann, liegt daran, daß die Zeit einer Intensitätsmessung stets außerordentlich viele Perioden von Lichtschwingungen umfaßt. Auf diesem Wege leitet Hr. Planck die Formel ab¹⁾

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} J_0(t) &= \frac{1}{r^2} \int d\mu (\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0) e^{2\pi i \mu t}, \\ \mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0 &= \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}, \end{aligned} \right.$$

wobei²⁾

$$(6a) \quad \sin^2 \delta_\nu = \frac{1}{1 + \pi^2 \left(\frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\rho\nu_0\nu} \right)^2}.$$

1) l. c. Gleichung (19) p. 88.

2) l. c. Gleichung (18) p. 87.

Der Faktor $\sin^2 \delta_r$, welcher klein wird wie ϱ^2 , wenn die Differenz $(\nu - \nu_0)$ die Größenordnung von $\varrho \nu_0$ überschreitet, hebt in (6) den Bereich von Schwingungszahlen hervor, auf welche der Resonator anspricht. Da

$$\frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_r = 1$$

ist, ist $\mathfrak{B}_\mu - i\mathfrak{A}_\mu$ der Mittelwert von $C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$, gebildet über den hervorgehobenen Bereich.¹⁾

Dies galt für den Punkt P ; im Abstand x von ihm, im Punkt P' , gilt die entsprechende Gleichung:

$$(7) \begin{cases} J'_0(t) = \frac{1}{(r+x)^2} \int d\mu (\mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'}) e^{2\pi i \mu t}, \\ \mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'} = \frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_r C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})}, \\ = \frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_r a_\nu^x \bar{a}_{\nu+\mu}^x C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})} \end{cases}$$

(vgl. (3b)), wenn \bar{a}_ν die zu a_ν konjugiert komplexe Größe, d. h.

$$(4a) \quad \bar{a}_\nu = e^{-\kappa_\nu - \frac{2\pi i}{\nu} \eta_\nu \nu}$$

ist.

Den hier angegebenen Formeln müssen wir nun noch einige Erläuterungen hinzufügen. Die Erfahrung zeigt, daß man für die Zwecke der Optik weder das Verhalten der Körper zu langsamen elektrischen Schwingungen, noch zu schnellen Schwingungen, wie es nach der Stokes-Wiechertschen Hypothese die Röntgenstrahlen sind, zu kennen braucht. Soll daher Licht- und Wärmestrahlung durch die Integraldarstellung in (1) gegeben sein, so muß die Funktion C_ν einen derartigen Verlauf zeigen, daß solche Werte der Schwingungszahl ν in ihr den Ausschlag geben, wie sie bei Licht- und Wärmestrahlen auftreten. Trotzdem können die anderen Werte von ν nicht ganz fehlen, wenn (1) eine Schwingung darstellen soll, welche in bestimmten Zeitpunkten anfängt und aufhört, und nicht nur nach $t = \pm \infty$ allmählich abklingt. In diesem Fall ist nämlich der Integrationsbereich in (2) endlich, und da $Z(\tau) e^{2\pi i \nu \tau}$ analytische Funktion von ν ist, so gilt dann das-

1) l. c. § 9.

selbe von $C_\nu e^{i\phi_\nu}$; und aus der Funktionentheorie ist bekannt, daß eine analytische Funktion, welche nicht für alle Werte der Variablen identisch Null ist, in keinem noch so kleinen Bereich verschwinden kann.

Von ganz anderer Größenordnung sind die in (6) ausschlaggebenden Werte von μ . Es liegt im Begriff der Schwingungsintensität als des über die Zeit einer Messung gebildeten Mittelwertes von $Z^2(t)$, daß sie in meßbarer Weise, also (im Vergleich zu $Z(t)$) *langsam* mit der Zeit variieren muß; nur unter der Voraussetzung, daß ein solcher Mittelwert existiert, ist Gleichung (6) abgeleitet.¹⁾ Deshalb muß jedem in Betracht kommenden Wert der Funktion $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$ ein solcher Wert von μ entsprechen, daß $1/\mu$ von der Größenordnung der Zeit einer Intensitätsmessung (wir sagen kürzer, eine meßbare Zeit) ist. Da nun die Relationszeit $1/\varrho \nu_0$ der erwähnten Resonatoren unmeßbar klein sein soll, so muß

$$(8) \quad \varrho \nu \text{ groß gegen } \mu \\ \text{sein.}$$

Aber auch wenn die Voraussetzung zutrifft, daß ein langsam veränderlicher Mittelwert von $Z^2(t)$ existiert, ist die Existenz dessen, was wir ein Spektrum zu nennen gewohnt sind, noch nicht gesichert; dazu gehört noch, daß die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Schwingungszahlen etwas Objektives, von den speziellen Eigentümlichkeiten des Meßinstrumentes Unabhängiges ist. Nun hängt nach (6) $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$, der Mittelwert von $C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$ in der Umgebung von ν_0 , im allgemeinen sicher von ϱ ab, welches außer in dem Faktor $2/\varrho \nu_0$ noch in $\sin^2 \delta_\nu$ auftritt; und dasselbe gilt natürlich auch von $J_0(t)$. Daß man trotzdem aller Erfahrung zufolge von einem Spektrum reden kann, erklärt Hr. Planck durch die Hypothese, daß *bei allen vorkommenden Strahlungsvorgängen* die Phasen \mathcal{P}_ν der Sinusschwingungen mit ν so schnell und unregelmäßig variieren, daß das Resultat dieser Mittelwertbildung unabhängig von der Breite des zugrunde gelegten Intervalles, d. h. von ϱ ist, wenn ϱ sich in den durch (5) und (8) vorgeschriebenen Grenzen hält. Diese Annahme bildet nebst der Voraussetzung der Existenz eines langsam veränderlichen

1) l. c. § 4 und 5.

Mittelwertes von $Z^2(t)$ einen Bestandteil der Hypothese der natürlichen Strahlung.

Wir ziehen hieraus einen für das Folgende wichtigen Schluß: Bei monochromatischer, natürlicher Strahlung hat der in Betracht kommende Integrationsbereich in der Integraldarstellung (1) eine Breite von der Größenordnung ϱv . In der Tat, ist er wesentlich schmaler, und ist v_0 ein in ihm gelegener Wert, so kann man in (6) bei der Integration nach v $\sin^2 \delta_v = 1$ setzen und findet $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$ umgekehrt proportional zu ϱ ; ist er aber wesentlich breiter, so hat offenbar die Intensität $J_v(t)$ auch solcher Schwingungszahlen noch merkliche Werte, deren Unterschiede von v_0 gegen ϱv_0 groß sind, die Strahlung ist dann nicht mehr monochromatisch. Nun nähert sich die durch das Integral

$$Z_0(t) = \int_{v_0 - \varepsilon}^{v_0 + \varepsilon} d\nu C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \phi_\nu)}$$

definierte Funktion von t mit abnehmendem ε immer mehr einer trigonometrischen Funktion von der Periode $1/\nu_0$.¹⁾ Bedingung (8) gibt also an, wie weit sich die Wellenform bei natürlicher Strahlung einer Sinusschwingung nähern darf.

§ 2. Das elementare Strahlenbündel.

Eine Lichtwelle, wie sie von einem einzelnen schwingenden Elektron ausgesandt wird, läßt sich nie isolieren, und gelänge es, so würde sie sich ihrer geringen Intensität wegen der Wahrnehmung entziehen. In der Strahlungstheorie spielen nur Strahlenbündel eine Rolle, d. h. vierfach unendliche Schären von Strahlen, welche alle Punkte einer Fläche s_1 mit allen Punkten einer Fläche s_2 verbinden. Die Wellen eines

1) Denn durch Reihenentwicklung findet man

$$Z_0(t) = e^{2\pi i \nu_0 t} \left[\int_{v_0 - \varepsilon}^{v_0 + \varepsilon} d\nu C_\nu e^{-i\phi_\nu} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(2\pi i t)^m}{m!} \int_{v_0 - \varepsilon}^{v_0 + \varepsilon} d\nu (\nu - \nu_0)^m C_\nu e^{-i\phi_\nu} \right];$$

das erste dieser Integrale ist klein wie ε , während die anderen des Faktors $(\nu - \nu_0)^m$ wegen, der keiner als ε^m im Integrationsbereich ist, abnehmen wie die höheren Potenzen von ε . Für endliche Werte von t wird also schließlich das erste Integral überwiegen.

solchen Bündels sind nun voneinander unabhängig; ihre Intensitäten addieren sich also, und man kann in der Optik fast stets die Betrachtung zunächst auf die einzelne Welle beschränken¹⁾, da diese Addition hinterher keine Schwierigkeiten bietet. Bei der vorliegenden Untersuchung liegt die Sache anders: Im § 4 wollen wir den Nachweis führen, daß natürliche Strahlung bei der Fortpflanzung über hinreichend große Strecken in einem dispergierenden und absorbierenden Körper die von der Hypothese der natürlichen Strahlung geforderte Ungeordnetheit einbüßt, und daß infolgedessen das Entropieprinzip seine Gültigkeit verliert. Wollten wir hier von dem Zusammenwirken vieler unabhängiger Wellen absehen, so träfe uns der Einwand, daß die Schwingung in einem Strahlenbündel vielleicht in höherem Maße ungeordnet ist, als in einer einzelnen Welle, und daß daher der zweite Hauptsatz der Thermodynamik für das erstere möglicherweise auch dann noch gilt, wenn die letztere die dazu erforderliche Ungeordnetheit nicht mehr besitzt.²⁾

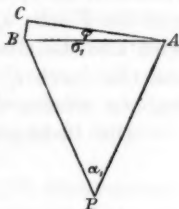
Der nächstliegende Versuch, Strahlenbündel der Untersuchung zugänglich zu machen, liegt in der Frage, ob nicht unter gewissen Bedingungen auch ein Strahlenbündel genähert als einzelne Welle betrachtet werden kann. In der Tat lassen sich Gründe dafür angeben. Es sei s_1 ein ebenes Flächenstück, durch welches Strahlung zum Aufpunkt P gelangt, der sich im Abstand r von s_1 befinden soll; s_1 sei senkrecht auf r ; über seine Gestalt machen wir nur die Annahme, daß seine Dimensionen nach allen Richtungen in der Größenordnung übereinstimmen; sehr lang gestreckte Formen schließen wir also aus. Die Strahlung, welche durch s_1 nach P gelangt, läßt sich als Superposition ebener Wellen auffassen, deren Normalenrichtungen in dem Kegel liegen, welcher s_1 zur Basis und P zur Spitze hat.³⁾ In der Figur sei AC ein Stück Wellenebene einer der in Betracht kommenden Wellen, BC liege in der

1) Eine Ausnahme gibt W. Voigt, Phys. Zeitschr. 6. p. 672. 1905.

2) In meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand (Götting. Nachr. 1904. p. 480) beschränkte ich mich auf die Betrachtung der einzelnen Welle. Hr. Planck hatte die Liebenswürdigkeit, mich brieflich auf diesen Einwand hinzuweisen.

3) G. J. Stoney, Phil. Mag. (5) 42. p. 332. 1896; 43. p. 273 u. 368. 1897; Th. Preston, Phil. Mag. (5) 43. p. 281. 1897.

Richtung ihrer Normalen; beide Strecken mögen so gewählt sein, daß P in der durch sie bestimmten Ebene liegt (denn nur dann geht das Stück AC beim weiteren Fortschreiten der Welle einmal über P hinweg), und daß A und B Punkte des Randes von s_1 sind; $\sigma_1 = AB$ ist dann ein Querschnitt von s_1 , mit α_1 bezeichnen wir den Winkel, unter welchem σ_1 von P aus gesehen wird. Da die Normale von P auf AC zwischen PA und PB liegen muß, wenn die Welle zu den in Betracht kommenden gehören soll, muß



$$\nless BAC = \varphi < \alpha_1/2$$

sein. Nun nehmen wir an, α_1 sei so klein, daß man $\cos \alpha_1$ mit 1 vertauschen kann; Bedingung dafür ist, daß

$$(9a) \quad \alpha_1^2 \text{ klein gegen } 1.$$

Dann kann man den Lichtvektor der betrachteten Welle annähernd als senkrecht zu r betrachten, auch in dem ungünstigsten Fall, daß er in der Zeichenebene liegt. Ist ferner $BC = \sigma_1 \varphi$ klein gegen eine Lichtwellenlänge λ , und ist keine Absorption zu berücksichtigen, so variiert der Lichtvektor längs der Strecke BC so wenig, daß man seinen Wert in B dem gleichzeitigen Wert in C , d. h. auch dem in A annähernd gleich setzen kann. Ist

$$(9b) \quad \sigma_1 \alpha_1 \text{ klein gegen eine Lichtwellenlänge } \lambda,$$

so gilt Entsprechendes für alle in Betracht kommenden Wellen, und die Schwingung in A und B , und ebenso in allen anderen Punkten von s_1 verläuft — soweit sie für die Strahlung nach P in Betracht kommt — isochron; es ist so, wie wenn nur eine Welle von s_1 nach P ginge. Liegt Absorption vor, so ist hierzu freilich noch erforderlich, daß längs BC die Welle nicht merklich absorbiert wird, d. h. daß

$$(9c) \quad \alpha_1, \sigma_1 \alpha_1 \text{ klein gegen } 1$$

ist. Bei allen nicht gerade metallisch absorbierenden Substanzen ist diese Bedingung in (9b) mit enthalten.

Genau dieselbe geometrische Betrachtung zeigt auch, daß die Stücke ebener Wellen, welche durch s_1 hindurchtreten, nachdem sie über den Punkt P hinweggestrichen sind, auf s_1 annähernd

einen solchen Schwingungszustand hervorrufen, wie wenn nur eine Welle von P_1 nach s_1 ginge. Legen wir nun durch P eine mit s_1 in der Größenordnung übereinstimmende Fläche s_2 senkrecht zu r , so gilt dasselbe für einen Punkt der Fläche s_1 und die Fläche s_2 . Die Schwingung auf der ganzen Fläche s_2 wird also dieselbe sein wie in P , so daß das Strahlenbündel, welches durch s_1 und s_2 bestimmt ist, als einzelne Welle betrachtet werden darf.

Die Bedingungen (9) gestalten wir noch etwas um. Da

$$\lambda = \frac{v}{n_v \nu},$$

und n_v in der Größenordnung von 1 nicht verschieden ist, können wir in (9b) λ durch v/ν ersetzen. Ferner gilt wegen (9a)

$$\alpha_1 = \frac{\sigma_1}{r};$$

endlich ist nach unserer Voraussetzung, daß die Gestalt von s_1 keine abnorm lang gestreckte sein soll, s_1 von der Größenordnung σ_1^2 . Benutzen wir dies, um α_1 und σ_1 aus den drei Bedingungen zu eliminieren, so finden wir den Satz: Ein Strahlenbündel läßt sich als einzelne Welle betrachten, wenn für zwei seiner senkrechten Querschnitte s_1 und s_2 , deren Abstand r ist, die Bedingungen gelten.

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{s_1}{v r} \text{ und } \frac{s_2}{v r} \text{ klein gegen die Lichtperiode } \frac{1}{\nu}. \\ \frac{s_1}{r^2} \text{ und } \frac{s_2}{r^2} \text{ klein gegen 1.} \\ \kappa_v \frac{s_1}{r} \text{ und } \kappa_v \frac{s_2}{r} \text{ klein gegen 1.} \end{array} \right.$$

Hiernach könnte es zunächst scheinen, als ob man in der Tat auch beim vorliegenden Problem die Betrachtung auf die einzelne Welle beschränken könnte. Aber es erhebt sich noch die Frage, ob ein solches Strahlenbündel noch genug Energie mit sich führt, um für sich allein wahrgenommen zu werden. Sehen wir von Absorption ab (was offenbar der günstigste Fall ist), so ist die Strahlung durch s_1 und s_2 gegeben durch den Ansatz

$$K \frac{s_1 s_2}{r^3},$$

wo K allein von der Temperatur der Strahlung auf s_1 abhängt. Nach der ersten der Bedingungen (10) ist dieser Ausdruck klein gegen $\pi K \lambda^2$; ist die Temperatur der Strahlung für alle Schwingungszahlen die gleiche, so ist dies die Energie, welche der schwarze Körper in der Zeiteinheit durch ein quadratisches Flächenstück emittiert, dessen Seite eine Lichtwellenlänge ist. *Strahlenbündel von so geringer Öffnung, daß der Schwingungsvorgang in ihnen als einzelne Welle angesehen werden kann, sind also nur oberhalb einer gewiß recht hoch liegenden Mindesttemperatur wahrnehmbar.*

Wir müssen also über die Bedingungen (10) hinausgehen. Einen Hinweis auf die Art, wie dies zu geschehen hat, erhalten wir durch die Bemerkung, daß der Elementarvorgang in der Strahlungstheorie der Energietransport von einer Fläche s_1 zu einer anderen s_2 ist, solange zur Berechnung der durch Strahlung von der Schwingungszahl ν in der Zeit dt übertragenen Energie (vorausgesetzt, daß s_1 und s_2 wie bisher auf ihrer Entfernung r voneinander senkrecht sind) der Ansatz

$$(11) \quad K_\nu \frac{s_1 s_2}{r^2} d\nu dt$$

ausreicht. Wir definieren ein „elementares“ Strahlenbündel durch die Forderung, daß zur Berechnung der von ihm mitgeführten Energie der Ansatz (11) genügen soll. Wie lauten nun die Bedingungen dafür?

Verschieben wir s_1 in seiner Ebene, bis sich die Richtung $s_1 s_2$ um den Winkel φ gedreht hat, so tritt zu (11) der Faktor $\cos^4 \varphi$; denn erstens ist die Entfernung $s_1 s_2$ jetzt $r/\cos \varphi$; zweitens aber bildet sie mit der Normalen von s_1 und s_2 den Winkel φ , so daß in (11) $s_1 \cos \varphi$ und $s_2 \cos \varphi$ an die Stelle von s_1 und s_2 treten. Soll für die ursprüngliche Lage von s_1 der Ansatz (11) gelten, so muß auch für den äußersten Rand von s_1 jener Faktor mit 1 vertauschbar sein; und da dasselbe für s_2 gilt, muß

$$(12a) \quad \alpha_1^2 \text{ und } \alpha_2^2 \text{ klein gegen } 1$$

sein.

Absorbiert das Medium zwischen s_1 und s_2 , so ist K , eine nach dem Exponentialgesetz

$$K_\nu = e^{-2\kappa_\nu r} K_\nu^{(0)}$$

abnehmende Funktion von r . Nun unterscheiden sich die Lichtwege, welche von einem Punkt auf s_1 zu verschiedenen Punkten von s_2 führen, um Strecken, die höchstens von der Größenordnung von

$$r \left(\frac{1}{\cos \frac{\alpha_1}{2}} - 1 \right) = \frac{1}{8} r \alpha_1^2 = \frac{1}{8} \sigma_1 \alpha_1$$

sind. Wären diese Unterschiede an der Absorption nachweisbar, so reichte der Ansatz (11) nicht aus; es käme dann u. a. nicht nur auf die Größe, sondern auch auf die Gestalt von s_1 an, insofern eine längliche Fläche bei gleichem Inhalt weniger strahlte, als eine kreisförmige. Also muß

(12b) $\alpha_1 \sigma_1$ und $\alpha_2 \sigma_2$ klein gegen 1 sein.

Handelt es sich um zeitlich variable Vorgänge, so kommt noch eine andere Abhängigkeit des K_r von r hinzu; da sich die Strahlung mit endlicher Geschwindigkeit (u_r) ausbreitet, muß

$$K_r(t) = e^{-2\kappa_r r} K_r^{(0)} \left(t - \frac{r}{u_r} \right)$$

sein. Wären nun die Zeiten, in denen die Strahlung Strecken wie $\sigma_1 \alpha_1$ und $\sigma_2 \alpha_2$ durchläuft, meßbar, so wäre (11) wiederum nicht ausreichend; denn bei plötzlichem Verlöschen der Strahlung von s_1 z. B. träte auf s_2 ein allmähliches, je nach der Entfernung r verschieden rasches Abklingen ein. Deswegen muß

(12c) $\frac{\sigma_1 \alpha_1}{v}$ und $\frac{\sigma_2 \alpha_2}{v}$ klein gegen die meßbare Zeit $\frac{1}{\mu}$

sein. Wir haben hier an die Stelle von u_r , die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, v , setzen dürfen, weil zwischen ihnen kein Unterschied in der Größenordnung besteht.

Gestaltet man die Bedingungen (12) so um, daß von den Bestimmungsstücken des Strahlenbündels nur s_1 , s_2 und r auftreten, so findet man: *Die Bedingungen*

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{s_1}{v r} \text{ und } \frac{s_2}{v r} \text{ klein gegen die meßbare Zeit } \frac{1}{\mu}, \\ \frac{s_1}{r^2} \text{ und } \frac{s_2}{r^2} \text{ klein gegen } 1, \\ \alpha_1 \frac{s_1}{r} \text{ und } \alpha_2 \frac{s_2}{r} \text{ klein gegen } 1, \end{array} \right.$$

sind notwendig dafür, daß das Strahlenbündel ein elementares ist. Vergleicht man (13) mit (10), so sieht man, daß beide Systeme von Bedingungen übereinstimmen, nur ist in der ersten Zeile die meßbare Zeit $1/\mu$ in (13) an die Stelle getreten, welche in (10) die Lichtperiode $1/\nu$ einnahm. (13) engt also viel weniger ein, als (10), und da es gerade die erste Zeile von (10) war, welche uns oben die Beschränkung auf hohe Temperaturen aufnötigte, so fällt diese Beschränkung sicher fort, wenn wir im folgenden das elementare Strahlenbündel zugrunde legen.

Die Fläche s_1 teilen wir nun in Stücke, für deren jedes (10) erfüllt sein soll. Eins davon zeichnen wir durch die Ordnungszahl p aus. Die Richtung von ihm zu dem auf der Normalen von s_1 im Abstand r gelegenen Punkt P bilde mit der Normalen den Winkel φ_p . Von diesem Flächenstück rührt in P eine zu r senkrechte Feldstärke $Z^{(p)}$ her, welche bei Fortlassung eines Cosinusfaktors, die durch (12a) gerechtfertigt wird, als Funktion von r durch die Gleichung

$$(14) \quad Z^{(p)} = \frac{1}{r} \int d\nu e^{-\frac{\kappa_p r}{\cos \varphi_p}} C_v^{(p)} e^{i \left[2\pi \nu \left(t - \frac{r n_p}{v \cos \varphi_p} \right) - \phi_v^{(p)} \right]}$$

gegeben ist. Nach (12b) können wir hier den Faktor $1/\cos \varphi_p$ in der Verbindung mit $\kappa_p r$ mit 1 vertauschen. In dem Produkt $r n_p v / v \cos \varphi_p$ wäre dies aber nur dann zulässig, wenn wir für s_1 nicht nur (12c), sondern auch (9a) als gültig ansehen wollten.

Aus allen diesen Partialbewegungen resultiert die Feldstärke

$$Z = \sum_p Z^{(p)}.$$

Da die $Z^{(p)}$ voneinander völlig unabhängig sind, ist der Mittelwert Z^2 für die Zeit einer Messung

$$\overline{Z^2} = \sum_p \overline{Z^{(p)^2}};$$

denn die doppelten Produkte $Z^{(p)} Z^{(q)}$ verschwinden sowohl, wenn man die Summe über alle p und q bildet, als auch einzeln bei der Mittelwertbildung nach der Zeit. Aus ähnlichen Gründen äußern auch die Fehler ε_p , welche wir beim Ansetzen der nur genähert richtigen Gleichung (14) gemacht haben,

keinen Einfluß trotz ihrer großen Zahl, welche ja mit der Zahl der Stücke, in die wir s_1 teilten, übereinstimmt. Denn $\sum \varepsilon_p^2$ ist zu vernachlässigen, die Produkte $\varepsilon_p Z^{(q)}$ fallen aus denselben Gründen fort wie $Z^{(p)} Z^{(q)}$; und auch die Produkte $\varepsilon_p Z^{(p)}$ können ebensowohl positiv als negativ sein, so daß $\sum_p \varepsilon_p Z^{(p)}$ verschwindend klein ist. Die Gesamtintensitäten addieren sich also; und dies gilt natürlich ebenso für die Intensitäten der Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 ; demnach gilt im Punkt P in Analogie zu Gleichung (6):

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_0(t) = \frac{1}{r^2} \int d\mu (\mathfrak{B}_\mu^0 - i \mathfrak{V}_\mu^0) e^{2\pi i \mu t}, \\ \mathfrak{B}_\mu^0 - i \mathfrak{V}_\mu^0 = \frac{2}{\varphi \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\vartheta_\nu - \vartheta_{\nu+\mu} + \mu)}, \end{array} \right.$$

wenn wir unter Aufhebung der früheren Bedeutung von C_ν und ϑ_ν die *Definition* geben:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\vartheta_\nu - \vartheta_{\nu+\mu} + \mu)} = e^{-(\kappa_\nu + \kappa_{\nu+\mu})\nu} \\ \times \sum_p C_\nu^{(p)} C_{\nu+\mu}^{(p)} e^{i \left[\frac{\phi^{(p)}}{\nu} - \frac{\phi^{(p)}}{\nu+\mu} + \frac{2\pi r}{\nu \cos \varphi_p} (n_\nu \nu - n_{\nu+\mu} (\nu + \mu)) \right]}. \end{array} \right.$$

Daß hierbei ϑ_ν nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, bringt keinen Nachteil mit sich; C_ν ist eindeutig bestimmt, wenn man bedenkt, daß es stets positiv sein soll.

Nun machen wir von der Annahme Gebrauch, daß der Brechungsindex n_ν eine *langsam* veränderliche Funktion der Schwingungszahl ν ist. Nach den Erörterungen des ersten Paragraphen liegt monochromatische natürliche Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 vor, wenn in der Gleichung (1) die Amplitude C_ν nur solcher Partialschwingungen einen in Betracht kommenden Wert hat, deren Schwingungszahlen sich von ν_0 höchstens um Differenzen von der Ordnung $\rho \nu_0$ unterscheiden. Eine langsam veränderliche Funktion $f(\nu)$ soll sich nun — dahin präzisieren wir unsere Annahme — in einem Bereich von dieser Größe nicht erheblich ändern; denn sonst können wir ihren Wert für eine bestimmte Schwingungszahl niemals empirisch feststellen. Aus demselben Grunde sollen die kleinen Schwankungen, welche sie in diesem Bereich erfährt, nicht irgend ein kompliziertes Gesetz befolgen, das

unseren Messungen doch unzugänglich wäre, sondern es sollen wenige Glieder der Taylorschen Entwicklung von v_0 aus sie (in dem genannten Intervall) befriedigend darstellen. Offenbar ist v selbst eine solche Funktion; gilt dasselbe von n_v , so gilt es auch für das Produkt $n_v v$. Dann ist aber, da nach (8) μ klein gegen die Größe dieses Intervalles ist,

$$n_v v - n_{v+\mu}(v + \mu) = -\mu \left(\frac{d(n_v v)}{dv} \right) - \frac{\mu^2}{2} \frac{d^2(n_v v)}{dv^2} - \dots$$

höchstens von der Größenordnung von μ ; denn es ist

$$\varrho v \frac{d(n_v v)}{dv} + \dots \text{ klein gegen } n_v v,$$

mithin

$$\frac{d(n_v v)}{dv} + \frac{1}{2} \varrho v \frac{d^2(n_v v)}{dv^2} + \dots$$

von der Ordnung n_v oder 1. Nach (12c) können wir deshalb in (16) $\cos \varphi_p$ mit 1 vertauschen und finden so:

$$(17) \quad C_v C_{v+\mu} e^{i(\phi_v - \phi_{v+\mu})} = a_v^r \bar{a}_{v+\mu}^r \sum_p C_v^{(p)} C_{v+\mu}^{(p)} e^{i(\phi_v^{(p)} - \phi_{v+\mu}^{(p)})},$$

wo a_v und \bar{a}_v dieselbe Bedeutung haben, wie im ersten Paragraphen (Gleichung (4) und (4a)). Da $\cos \varphi_p$ in (17) nicht mehr auftritt, hat diese Gleichung dieselbe Form, wie wenn alle Wellen, welche durch s_1 nach P gelangen, genau parallel zu r wären, d. h. wie wenn nur eine solche Welle existierte.

Jetzt übertragen wir das schon oben angewandte Schlußverfahren, indem wir hieraus folgern, daß auch, wenn über P ebene Wellen hinwegstreichen, welche bei ihrer weiteren Fortpflanzung durch s_1 hindurchtreten, diese auf allen Teilen von s_1 das gleiche Spektrum hervorrufen, ganz wie wenn nur eine Welle vorhanden wäre. Überträgt man dies auf das Verhältnis eines Punktes der Fläche s_1 zur Fläche s_2 , so sieht man, daß in allen Punkten der letzteren dasselbe Spektrum herrschen muß wie in P , daß also die Gleichungen (15) und (17) überall auf s_2 gelten. Der Energietransport von s_1 nach s_2 findet also gerade so statt, wie wenn er durch eine einzige Welle vermittelt würde. Da hieraus die Gültigkeit des Ansatzes (11) folgt, schließen wir: *Die Bedingungen (13) sind nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend dafür, daß das Strahlenbündel ein elementares ist.*

Verschieben wir s_2 in Richtung der Fortpflanzung des Strahlenbündels, bis der Abstand $s_1 s_2$ gleich $r + x$ ist, so gilt in Analogie zu (14) und (17)

$$(18a) \quad \begin{cases} J'_0(t) = \frac{1}{(r+x)^2} \int d\mu (\mathfrak{B}'_\mu - i\mathfrak{A}'_\mu) e^{2\pi i \mu t}, \\ \mathfrak{B}'_\mu - i\mathfrak{A}'_\mu = \frac{2}{\varrho v_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})}, \end{cases}$$

wenn

$$C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})} = a_v^{r+x} \bar{a}_{\nu+\mu}^{r+x} \sum_p C_v^p C_{\nu+\mu}^{(p)} e^{i(\phi_v^{(p)} - \phi_{\nu+\mu}^{(p)})},$$

also nach (17)

$$(18b) \quad C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})} = a_v^x \bar{a}_{\nu+\mu}^x C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

ist. Durch diese Substitution geht aber (18a) genau in (7) über. Für das Fortschreiten der Intensität der Strahlung im elementaren Strahlenbündel gelten dieselben Gleichungen, wie für die einzelne Welle. Nur stehen die Funktionen C_ν und ϕ_ν jetzt nicht mehr in demselben unmittelbaren Zusammenhang zur Schwingungsform, wie im ersten Paragraphen; denn die Funktionen Γ_ν und τ_ν , welche die Integraldarstellung (1) für den Lichtvektor liefern, ergeben sich aus der Gleichung (14) und aus $Z = \sum_p Z^{(p)}$ so, daß

$$\Gamma_\nu e^{i\tau_\nu} = e^{-\kappa_\nu \tau} \sum_p C_\nu^{(p)} e^{\frac{2\pi i r}{v \cos \varphi_p} \kappa_\nu \nu + i \phi_\nu^{(p)}}$$

wird, und haben mit C_ν und ϕ_ν nichts gemein, als die das Spektrum bestimmenden Mittelwerte $\mathfrak{B}'_\mu - i\mathfrak{A}'_\mu$.

§ 3. Diskussion der Gleichungen (6) und (7) für kleine Werte von x .

Nach (6a) ist, wie schon erwähnt, $\sin^2 \delta_\nu$ von der Größenordnung ϱ^2 , wenn $(\nu - \nu_0)$ groß gegen $\varrho \nu_0$ ist; darauf beruht es, daß in der Gleichung (6) nur die Umgebung ν_0 in Betracht kommt. Für die Gleichung (7) ist dies aber nicht mehr selbstverständlich, denn nach (4) und (4a) enthält der Faktor $a_v^x \bar{a}_{\nu+\mu}^x$ die Funktion $e^{-(\kappa_\nu + \kappa_{\nu+\mu})x}$ und kann bei selektiver Absorption und hinreichend großen Werten von x das anfängliche Übergewicht der Umgebung von ν_0 aufheben. Diesen Fall schließen wir zunächst von der Untersuchung aus. Die mathematische Formulierung der Bedingung, welche dies bezweckt, lautet, da man wegen (5) und (8) $\kappa_{\nu+\mu}$ mit κ_ν bei dieser Ab-

schätzung vertauschen kann: Es soll $\sin^2 \delta_v e^{-2\kappa_v x}$ klein gegen $e^{-2\kappa_0 x}$ sein, wenn $v - v_0$ groß gegen ϱv_0 wird; oder da man dann $\sin^2 \delta_v$ durch ϱ^2 ersetzen kann,

(19a) $\varrho^2 e^{-2\kappa_v x}$ klein gegen $e^{-2\kappa_0 x}$, wenn $v - v_0$ groß gegen ϱv_0 .

Dabei verstehen wir unter κ_0 den Wert von κ_v für $v = v_0$, wie wir überhaupt alle auf v_0 bezüglichen Werte von Funktionen der Schwingungszahl mit diesem Index versehen wollen.

Nun sind nach unserer Annahme n_v , v und κ_v langsam veränderliche Funktionen. Ist x nicht zu groß, so überträgt sich diese Eigenschaft auf die Funktion

$$a_v^x a_{v+\mu}^x = e^{-[\kappa_v + \kappa_{v+\mu} + \frac{2\pi i}{v} (n_v v - n_{v+\mu} (v+\mu))] x},$$

so daß wir diese in (7) bei der Integration nach v Bedingung (19a) zufolge als konstant betrachten können. Um zu sehen, was wir dabei vernachlässigen, entwickeln wir die Funktionen

$$\kappa_v + \kappa_{v+\mu} \quad \text{und} \quad (n_v v - n_{v+\mu} (v+\mu))$$

der beiden Variablen v und μ vom Wertepaar $v = v_0$, $\mu = 0$ aus in die Taylorsche Reihe; diese Entwicklungen lauten:

$$\begin{aligned} \kappa_v + \kappa_{v+\mu} &= 2\kappa_0 + 2(v-v_0) \left(\frac{d\kappa_v}{dv} \right)_0 + (v-v_0)^2 \left(\frac{d^2\kappa_v}{dv^2} \right)_0 + \dots \\ &\quad + \mu \left(\frac{d\kappa_v}{dv} \right)_0 + (v-v_0)\mu \left(\frac{d^2\kappa_v}{dv^2} \right)_0 + \dots \\ &\quad + \frac{1}{2}\mu^2 \left(\frac{d^2\kappa_v}{dv^2} \right)_0 + \dots \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_v v - n_{v+\mu} (v+\mu) &= \\ -\mu \left(\frac{d(n_v v)}{dv} \right)_0 - (v-v_0)\mu \left(\frac{d^2(n_v v)}{dv^2} \right)_0 - \frac{1}{2}(v-v_0)^2\mu \left(\frac{d^3(n_v v)}{dv^3} \right)_0 - \dots \\ &\quad - \frac{1}{2}\mu^2 \left(\frac{d^2(n_v v)}{dv^2} \right)_0 - \frac{1}{2}(v-v_0)\mu^2 \left(\frac{d^3(n_v v)}{dv^3} \right)_0 - \dots \\ &\quad - \frac{1}{2 \cdot 3}\mu^3 \left(\frac{d^3(n_v v)}{dv^3} \right)_0 - \dots \\ &\quad - \dots \end{aligned}$$

Betrachten wir also $a_v^x a_{v+\mu}^x$ als konstant, so muß, da der Integrationsbereich die Breite ϱv_0 hat, sowohl

$$(19b) \quad x \left[\varrho v_0 \left(\frac{d\kappa_v}{dv} \right)_0 + \frac{1}{2}(\varrho v_0)^2 \left(\frac{d^2\kappa_v}{dv^2} \right)_0 + \dots \right] \text{ klein gegen } 1,$$

als auch

$$(19c) \frac{\mu x}{v} \left[\varrho v_0 \left(\frac{d^2(n_v v)}{d v^2} \right)_0 + \frac{1}{2} (\varrho v_0)^2 \left(\frac{d^3(n_v v)}{d v^3} \right)_0 + \dots \right] \text{ klein gegen } 1$$

sein. Diese Bedingungen sind aber auch hinreichend, weil jedes Glied der m^{ten} Zeile in einer der beiden Reihen nach (8) klein gegen das über ihm stehende der $(m-1)^{\text{ten}}$ ist, und weil daraus nach unseren Annahmen über die langsam veränderlichen Funktionen n_v , v und x_v dasselbe für das Verhältnis der m^{ten} zur $(m-1)^{\text{ten}}$ Zeile folgt. Sind (19b) und (19c) erfüllt, so hat man also von beiden Reihen nur die ersten Glieder $2x_0$ und $-\mu(d(n_v v)/dv)_0$ beizubehalten. Nach Einführung dieser Vereinfachungen in (7) geht aus dem Vergleich von (6) und (7) hervor:

$$\mathfrak{B}_\mu^{(0)'} - i\mathfrak{A}_\mu^{(0)'} = e^{-2x} \left[x_0 + \frac{\pi i \mu}{v} \left(\frac{d(n_v v)}{dv} \right)_0 \right] (\mathfrak{B}_\mu^{(0)} - i\mathfrak{A}_\mu^{(0)}),$$

also

$$(20) \quad J_0'(t) = e^{-2x_0 x} J_0 \left(t - \frac{x}{v} \left(\frac{d(n_v v)}{dv} \right)_0 \right).$$

Dies bedeutet:

Solange die Bedingungen (19a), (19b) und (19c) erfüllt sind, pflanzt sich die Intensität der Strahlung von der Schwingungszahl v mit Gruppengeschwindigkeit

$$(21) \quad u_v = \frac{v}{d(n_v v)} = \frac{v}{n_v + v \frac{dn_v}{dv}}$$

fort. Die Schwächung durch Absorption ist dieselbe wie bei einer Sinuswelle. Änderungen des Spektrums beim Fortschreiten treten nur auf, insofern sie durch die Veränderlichkeit von u_v und x_v mit v bedingt sind.¹⁾

1) Hr. H. Wanner (Wied. Ann. 68. p. 143. 1899) hat beobachtet, daß die D-Linien sich verbreitern, ja daß selbst ein schwaches kontinuierliches Spektrum entsteht, wenn man das Licht einer Natriumflamme durch wiederholte Spiegelungen immer wieder durch sie hindurch leitet. Hr. W. Voigt (Wied. Ann. 68. p. 604. 1899) führt als eine mögliche Ursache dieser Erscheinung die Änderung der Schwingungsform an. Genügt die in diesem Abschnitt erzielte Annäherung zur Diskussion dieses Experimentes — und wir werden im folgenden Paragraphen schwerwiegende Gründe für diese Annahme finden —, so fällt diese Erklärung fort. Doch erwächst uns hieraus keine Schwierigkeit, da die andere von Hrn. Voigt angegebene Ursache vollkommen ausreicht.

Für die Gruppengeschwindigkeit findet man meist den Wert

$$(21a) \quad u_v = \frac{d(qw)}{dq}$$

angegeben, wo w die Phasengeschwindigkeit und $2\pi/q$ die Wellenlänge ist. Da in unserer Bezeichnungsweise die erstere durch v/n_v , die letztere durch v/n_v ausgedrückt ist, ist

$$qw = 2\pi v,$$

und in Übereinstimmung mit (21)

$$u_v = 2\pi \frac{dv}{dq} = \frac{v}{\frac{d(n_v v)}{dv}}.$$

Bevor wir in der Diskussion der Gleichungen (6) und (7) fortfahren, ziehen wir aus den Erörterungen dieses Paragraphen noch den Schluß, daß natürliche Strahlung ihre Ungeordnetheit nicht verliert, solange die drei Bedingungen (19) erfüllt sind. Denn die Hypothese der natürlichen Strahlung, bezogen auf Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 , beruht ja auf dem Verhalten der schnell veränderlichen Funktion

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

in der durch den Faktor $\sin^2 \delta_\nu$ hervorgehobenen Umgebung von ν_0 . Bedingung (19a) hat nun zur Folge, daß in (7) das Übergewicht dieses Bereiches gewahrt ist, und daß, solange die Funktion $a_\nu^\pi a_{\nu+\mu}^\pi$ in ihm als konstant betrachtet werden kann, die mit

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

durch (18b) verbundene Funktion

$$C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})}$$

in ihm dasselbe Verhalten zeigt, wie jene, ist unmittelbar einleuchtend. Ebenso beweist Gleichung (17), daß wenn alle Funktionen

$$C_\nu^{(p)} C_{\nu+\mu}^{(p)} e^{i(\phi_\nu^{(p)} - \phi_{\nu+\mu}^{(p)})}$$

sich dieser Hypothese fügen, dasselbe von

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

gilt, vorausgesetzt, daß r die drei Bedingungen (19) erfüllt. Dies wollen wir auch im folgenden stets annehmen.

§ 4. Diskussion der Gleichungen (6) und (7) für größere Werte von x .

Lassen wir x immer weiter wachsen, so kommen wir einmal an eine Grenze, an welcher eine der Bedingungen (19) aufhört gültig zu sein; dann wird auch das Resultat des vorhergehenden Paragraphen, die Gleichung (20), hinfällig.

Wir nehmen zunächst einmal an, daß es eine der Bedingungen (19b) und (19c) ist, die zuerst ihre Gültigkeit verliert. Wir können dann die Funktion $a_\nu^\alpha a_{\nu+\mu}^\alpha$ bei der Auswertung von $\mathfrak{B}_\mu^{\alpha'} - i\mathfrak{A}_\mu^{\alpha'}$ nicht mehr als konstant ansehen, obwohl der in Betracht kommende Integrationsbereich noch derselbe ist wie in (6); über den Zusammenhang dieses Ausdruckes mit $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$ läßt sich erst dann etwas Bestimmtes aussagen, wenn wir die Funktion

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

selbst kennen. Diese kennen wir aber nie, alle spektralanalytischen Hilfsmittel geben nur $J_0(t)$, d. h. $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$; das Problem ist also zunächst unbestimmt.

Die Schwierigkeit, vor welcher wir hier stehen, ist offenbar das vollkommene Analogon zu der, durch welche Hr. Planck zur Hypothese der natürlichen Strahlung geführt wurde. Für die Energie eines Resonators von der Schwingungszahl ν_0 unter dem Einfluß einer Strahlung, deren elektrische Feldstärke durch das Integral (1) gegeben ist, gilt nämlich, wenn sein Dämpfungsdekrement σ im Gegensatz zu ρ so klein ist, daß $\sigma \nu_0$ nicht mehr groß gegen μ ist (vgl. (8)),

$$(22) \quad \begin{cases} U_0(t) = \int d\mu (b_\mu - i a_\mu) e^{2\pi i \mu t} \\ b_\mu - i a_\mu = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{3 v^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} \\ \quad \times \int d\nu \sin \gamma_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu} + \gamma_\nu - \gamma_{\nu+\mu})}, \end{cases}$$

wobei

$$\cotg \gamma_\nu = 2 \pi \frac{\nu_0 - \nu}{\sigma \nu_0} \quad 1)$$

Um $U_0(t)$ zu finden, bedarf es zunächst auch der Kenntnis der Funktion

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}.$$

1) l. c. Gleichung (6) p. 79 und Gleichung (13) p. 84.

Hr. Planck löst das Problem trotzdem dadurch, daß er vermöge der Hypothese der natürlichen Strahlung diese unbekannte, schnell und unregelmäßig veränderliche Funktion durch ihren meßbaren Mittelwert $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$ ersetzt¹⁾; wegen des Faktors $\sin \gamma_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu}$ kommt es auch hier nur auf die Umgebung von ν_0 an.

Versuchen wir, auf demselben Wege zum Ziel zu gelangen. Unser Problem läßt sich formulieren: Wie verhält sich ein Resonator vom Dämpfungsdekrement ρ mit vorgeschaltetem Farbfilter unter dem Einfluß der Strahlung? Auch zur Beantwortung dieser Frage muß doch die Kenntnis des Spektrums ausreichen. Ersetzen wir also in (7)

$$C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

durch $\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0$. Dann finden wir:

$$\mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'} = (\mathfrak{B}_\mu^0 - i\mathfrak{A}_\mu^0) \cdot \frac{2}{\rho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu a_\nu^2 a_{\nu+\mu}^2.$$

Hier ist aber $\mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'}$ noch von ρ abhängig, das außer dem Faktor $2/\rho \nu_0$ noch in $\sin^2 \delta_\nu$ auftritt. Nach dem im ersten Abschnitt Gesagten widerspricht dies der Hypothese der natürlichen Strahlung, die Schwingung in P' ist nicht mehr natürliche Strahlung.

Zu demselben Schluß werden wir geführt, wenn die Bedingung (19a) für sich allein oder gleichzeitig mit (19b) oder (19c) versagt. Dann kommen für die Berechnung von $\mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'}$ auch solche Werte von ν zur Geltung, für welche $\nu - \nu_0$ groß gegen $\rho \nu_0$, also nach (6a)

$$\sin^2 \delta_\nu = \frac{\rho^2 \nu^2 \nu_0^2}{\pi^2 (\nu^2 - \nu_0^2)^2}$$

ist; da vor dem Integralzeichen der Faktor $2/\rho \nu_0$ steht, gibt es jetzt wesentliche Summanden in dem Ausdruck für $\mathfrak{B}_\mu^{0'} - i\mathfrak{A}_\mu^{0'}$, welche proportional zu ρ sind; also wird dies auch hier, im Widerspruch zur Hypothese der natürlichen Strahlung, Funktion von ρ .

Nun ist diese Hypothese aber *notwendige* Voraussetzung für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes; wir müssen also schließen:

1) l. c. § 9.

Sind die Bedingungen (19a), (19b) und (19c) nicht erfüllt, so gilt für die Strahlung nach ihrem Durchgang durch die absorbierende und dispergierende Schicht von der Dicke x der zweite Hauptsatz nicht. Könnte man sie trotz der Absorption noch nachweisen, so wäre es nicht mehr möglich, sie durch ein Spektrum zu charakterisieren; vielmehr müßte man, um ihre Wirkungen zu erklären, auf die Wellenform selbst eingehen.

Untersuchen wir auf Grund der Bedingungen (19) die Chancen, diese Grenze des zweiten Hauptsatzes zu erreichen. Ist (19a) nicht erfüllt, so haben, wie wir soeben sahen, wesentliche Summanden in $J_0(t)$ den Faktor ρ , so daß die Strahlung dann schwerlich noch nachweisbar ist. Ist (19b) nicht mehr gültig, so ist

$$\kappa_v x \left[\rho v \frac{d \kappa_v}{d v} + \frac{1}{2} (\rho v)^2 \frac{d^2 \kappa_v}{d v^2} + \dots \right]$$

mindestens von gleicher Ordnung wie κ_v ; in der Klammer steht hier der Betrag, um welchen κ_v in einem Intervall von der Größe ρv schwankt, nach unserer Annahme über κ_v ist er klein gegen κ_v ; also ist $\kappa_v x$ groß gegen 1 und $e^{-2 \kappa_v x}$ ein kleiner Bruch. Trifft endlich (19c) nicht mehr zu, so ist

$$x \left[\rho v \frac{d^2 (n_v v)}{d v^2} + \frac{1}{2} (\rho v)^2 \frac{d^3 (n_v v)}{d v^3} + \dots \right]$$

mindestens von derselben Ordnung wie v/μ . Hier ist die Klammer wegen der langsamen Veränderlichkeit von $d(n_v v)/dv$ klein gegen

$$\frac{d(n_v v)}{d v} = n_v + v \frac{d n_v}{d v};$$

aus dem entsprechenden Grunde ist $\rho v(d n_v/d v)$ klein gegen n_v , $v(d n_v/d v)$ also jedenfalls nicht groß gegen n_v , und da dies sich von 1 in der Größenordnung nicht unterscheidet, ist die Klammer klein gegen 1, x also groß gegen v/μ . $1/\mu$ soll die Zeit einer Messung sein, nehmen wir es (was sicher nicht zu groß ist) zu 10^{-6} sec an, so folgt, da $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec $^{-1}$ ist, x groß gegen $3 \cdot 10^4$ cm. Aber dies gibt natürlich nur eine untere Grenze, welche bei so schwach absorbierenden und dispergierenden Körpern, wie es z. B. die durchsichtigen Gase sind, weit überschritten werden müßte, wenn man an die Gültigkeitsgrenze des zweiten Hauptsatzes gelangen wollte.

§ 5. Die Änderung der Schwingungsform durch die Dispersion.

Die Ergebnisse der beiden letzten Abschnitte lassen sich zu dem Satze zusammenfassen: Die Intensität natürlicher Strahlung pflanzt sich mit Gruppengeschwindigkeit fort und wird so absorbiert, wie eine Sinuswelle von derselben Schwingungszahl. Hiermit dürfte alles, was an dem Problem der Fortpflanzung für die Optik von Interesse ist, gesagt sein; und wenn wir dennoch auf die Änderung der Schwingungsform durch die Dispersion eingehen wollen, so geschieht dies, um auf einem von den bisherigen Betrachtungen unabhängigen Wege anschaulich zu machen, wie dabei die Gültigkeit des Entropieprinzips in Frage kommt.

Dabei ist zunächst zu beachten, daß der Satz von der Gruppengeschwindigkeit in der hier ausgesprochenen energetischen Form nur für ungeordnete Wellenvorgänge gilt. Im allgemeinen läßt sich die Energie der Welle nicht über ein Spektrum verteilen, man kann nicht von der Intensität der Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl, also auch nicht von ihrer Geschwindigkeit sprechen; auf elastische Schwingungen, Wellen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, Hertz'sche Schwingungen etc. läßt sich die bisherige Betrachtung nicht übertragen. Dagegen gilt die folgende Untersuchung der Schwingungsform, bei welcher wir keine Annahme über die Ungeordnetheit des Vorganges brauchen, ebensogut wie für Lichtwellen für alle Schwingungen, bei welchen die Phasengeschwindigkeit einer Sinuswelle Funktion der Schwingungszahl ist. Wir legen natürlich von jetzt an nicht mehr das Strahlenbündel, sondern die einzelne Welle zugrunde, so daß die Funktionen C_v und ϑ_v wieder die ursprüngliche Bedeutung erhalten wie im ersten Paragraphen; nur lassen wir die jetzt bedeutungslosen Faktoren $1/r$ und $1/r+x$ in (1), (3) und (3a) fort, sprechen also stets von ebenen Wellen.

Wir zerlegen das in (1) auftretende Integral in eine (unendliche) Summe von Teilintegralen, bei denen allen der Integrationsbereich gleiche Breite $2s$ hat; eins davon sei

$$(23) \quad Z_0(t) = \int_{v_0-s}^{v_0+s} dv C_v e^{i(2\pi vt - \vartheta_v)}.$$

Wir fragen, wie sich der hierdurch dargestellte Schwingungsvorgang fortpflanzt.

Da wir, um die Wirkung der Dispersion allein zu studieren, von Absorption absehen wollen, gilt nach (3) im Abstand x vom Ausgangspunkt:

$$(24) \quad Z_0'(t) = \int_{v_0-\varepsilon}^{v_0+\varepsilon} d\nu C_\nu e^{i\left[2\pi\nu\left(t - \frac{x n_\nu}{v}\right) - \phi_\nu\right]}.$$

Ist nun

$$(25) \quad \frac{x}{v} \left[\frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2(n_\nu \nu)}{d\nu^2} + \frac{\varepsilon^3}{2 \cdot 3} \frac{d^3(n_\nu \nu)}{d\nu^3} + \dots \right] \text{ klein gegen } 1,$$

so können wir in (24)

$$n_\nu \nu = n_0 v_0 + (v - v_0) \left(\frac{d(n_\nu \nu)}{d\nu} \right)_0$$

setzen und erhalten so

$$Z_0'(t) = e^{\frac{2\pi i}{v} x v_0^2 \left(\frac{d n_\nu}{d \nu} \right)_0} \int_{v_0-\varepsilon}^{v_0+\varepsilon} d\nu C_\nu e^{i\left[2\pi\nu\left(t - \frac{x}{v} \left(\frac{d(n_\nu \nu)}{d\nu} \right)_0\right) - \phi_\nu\right]},$$

gehen wir zu dem reellen Teil dieses komplexen Ausdruckes über, so finden wir unter Benutzung von (21)

$$\begin{aligned} Z_0'(t) = & \cos \left(\frac{2\pi}{v} x v_0^2 \left(\frac{d n_\nu}{d \nu} \right)_0 \right) \int_{v_0-\varepsilon}^{v_0+\varepsilon} d\nu C_\nu \cos \left[2\pi\nu \left(t - \frac{x}{v_0} \right) - \phi_\nu \right] \\ & - \sin \left(\frac{2\pi}{v} x v_0^2 \left(\frac{d n_\nu}{d \nu} \right)_0 \right) \int_{v_0-\varepsilon}^{v_0+\varepsilon} d\nu C_\nu \sin \left[2\pi\nu \left(t - \frac{x}{v_0} \right) - \phi_\nu \right]. \end{aligned}$$

Jedes der hier auftretenden Integrale stellt eine Welle vor, die mit der Gruppengeschwindigkeit u_0 ohne Deformation fortschreitet; diese überlagern sich, aber je nach dem Ort überwiegt bald die eine, bald die andere. Die Änderung der Schwingungsform bei dem durch (23) und (24) dargestellten Vorgang verläuft also *periodisch*; an zwei Orten, welche den Abstand

$$\frac{v}{v_0^2 \left(\frac{d n_\nu}{d \nu} \right)_0}$$

haben, ist sie die gleiche; nur treten entsprechende Zustände

um so viel Zeit nacheinander in ihnen auf, wie wenn sich jeder Zustand mit Gruppengeschwindigkeit fortpflanzte.¹⁾

Im ersten Abschnitt sahen wir, daß der durch (23) dargestellte Wellenzug von $-\infty$ bis $+\infty$ reicht. Da aber seine Amplitude nach $-\infty$ und $+\infty$ immer kleiner wird, kann man ihm trotzdem eine endliche Länge zuschreiben, wenn auch die Definition dieser Größe einer gewissen Willkür unterliegt. Jedenfalls aber nimmt seine Länge bei der Fortpflanzung nicht dauernd zu oder ab; denn in Punkten, welche den genannten Abstand haben, ist die Dauer der Erregung die gleiche. Das Gebiet der durch (23) dargestellten Störung schreitet also mit Gruppengeschwindigkeit fort. Ist diese nun Funktion der Schwingungszahl, und liegt anfangs eine Störung $Z(t)$ vor, welche wir als Superposition vieler nach Art von $Z_0(t)$ definierter Teilstörungen $Z_\epsilon(t)$ auffassen können, so werden die ursprünglich übereinander gelagerten Gebiete dieser Teilstörungen beim Fortschreiten allmählich voneinander getrennt.

Aber dies gilt nur so lange wie die Bedingung (25). Ist x für diese zu groß geworden, so bleibt zur mathematischen Beschreibung des Vorganges nichts übrig, als die fortschreitende Auflösung der Anfangserregung $Z(t)$ durch Verkleinerung des Integrationsintervalles der Teilintegrale $Z_\epsilon(t)$ auch analytisch zum Ausdruck zu bringen. Nun nähert sich aber (vgl. § 1) $Z_\epsilon(t)$ mit abnehmendem ϵ mehr und mehr einer Sinusschwingung von der Periode $1/\nu$. Daraus folgt: *Bei der Fortpflanzung in einem Medium, welches Dispersion der Gruppengeschwindigkeit aufweist, wird jede Störung schließlich in einen langen Zug genäherter Sinuswellen aufgelöst, in welchem sich Schwingungszahl und Amplitude nur langsam ändern.* Natürliche Strahlung verliert auf diese Weise die ihr eigentümliche Ungeordnetheit, und es wird auch anschaulich, weshalb das im zweiten Abschnitt besprochene Zusammenwirken vieler Strahlen daran nichts ändert: Bedingung (12c) bewirkt, daß auf allen Strahlen Sinusschwingungen von nahezu gleicher Periode in P gleichzeitig eintreffen. Natürlich nimmt mit zunehmender Länge des Wellenzuges die Größe der Amplituden ab, so daß — auch

1) Dies Resultat wurde auf nur wenig anderem Wege von Hrn. A. Schuster (Boltzmann-Festschrift p. 569. 1904) abgeleitet.

abgesehen von aller Absorption — die Strahlung immer schwerer wahrzunehmen wird.

Wie schon des öfteren erwähnt, umfaßt bei monochromatischer natürlicher Strahlung der Integrationsbereich in (1) ein Intervall von der Breite ρv . Solange

$$\frac{x}{v} \left(\frac{1}{2} (\rho v)^2 \frac{d^2(n_v v)}{d v^2} + \frac{1}{2.3} (\rho v)^3 \frac{d^3(n_v v)}{d v^3} + \dots \right) \text{ klein gegen } 1$$

ist, erfährt eine derartige Schwingung nach (25) keine Zersetzung, sondern nur die besprochene periodische Veränderung ihrer Form. Vergleicht man diese Bedingung mit (19c), so sieht man, daß dort an Stelle des einen Faktors ρv das nach (8) wesentlich kleinere μ steht, daß (19c) also die viel weitere Bedingung ist. Auch bei monochromatischer natürlicher Strahlung beginnt die Auflösung der Wellenform schon innerhalb der durch (19c) gesteckten Grenze; erst wenn sie soweit vorgeschritten ist, daß Schwingungen, deren Schwingungszahl um ρv differieren, meßbare Zeit nacheinander eintreffen, ist diese Grenze für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes erreicht. In der Tat ist der Zeitunterschied im Eintreffen zweier solcher Wellengruppen nach (21)

$$\begin{aligned} x \left(\frac{1}{u_{(1+\epsilon)v}} - \frac{1}{u_v} \right) &= \frac{x}{v} \left[\left(\frac{d(n_v v)}{d v} \right)_{(1+\epsilon)v} - \left(\frac{d(n_v v)}{d v} \right)_v \right] \\ &= \frac{x}{v} \left[\rho v \frac{d^2(n_v v)}{d v^2} + \frac{1}{2} (\rho v)^2 \frac{d^3(n_v v)}{d v^3} + \dots \right], \end{aligned}$$

und daß dieser Ausdruck gegen die meßbare Zeit $1/\mu$ klein sein soll, ist der Inhalt der Bedingung (19c). Wie weit diese Wellengruppen voneinander getrennt sind, wenn letztere Bedingung überschritten wird, hängt natürlich auch noch von ihrer Länge ab, welche mit der zeitlichen Dauer der Anfangserregung im allgemeinen wächst. Ist die einfallende natürliche Strahlung längere Zeit stationär, so wird sich auch in einer (19c) überschreitenden Entfernung x ein Schwingungszustand einstellen, welcher sich von natürlicher Strahlung nicht unterscheidet. Aber jede Schwankung in der Intensität und ihrer Verteilung über das Spektrum ändert dies. Nun lassen sich durch ein Fouriersches Integral nur Funktionen darstellen, welche für positiv und negativ unendlich große Werte der Variablen sich in bestimmter Weise der Null nähern; schon

durch Ansetzen der Gleichung (1) haben wir demnach dauernd, d. h. von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$ stationäre Strahlung von der Untersuchung ausgeschlossen. Deshalb mußte im vierten Abschnitt die Funktion

$$C'_\nu C'_{\nu+\mu} e^{i(\phi'_\nu - \phi'_{\nu+\mu})}$$

jenes der Hypothese der natürlichen Strahlung widersprechende Verhalten *unter allen Umständen* zeigen. Auch liegt darin, daß in einem *speziellen* Fall die Strahlung von natürlicher nicht zu unterscheiden ist, kein Grund, das Ergebnis des vierten Paragraphen einzuschränken.

Eine gute Illustration zu dieser Überlegung findet sich in einer Untersuchung „On the front and the rear of a free procession of traves in deep water“ von Lord Kelvin.¹⁾ Bei den Wellen auf der Oberfläche von Flüssigkeiten ist die Phasengeschwindigkeit proportional zur Wurzel aus der Wellenlänge und hiernach folgt aus (21a), daß die Gruppengeschwindigkeit gleich der halben Phasengeschwindigkeit, also ebenfalls proportional zur Wurzel aus der Wellenlänge ist. Fig. 6 der genannten Arbeit²⁾ zeigt nun die Anfangsform einer Welle, Fig. 7 dieselbe Welle, nachdem sie sich um eine gewisse Strecke fortgepflanzt hat, aufgelöst in einen Zug genäherter Sinuswellen, in dem die Wellenlänge von vorn nach hinten allmählich abnimmt. Der Fig. 8 liegt die Vorstellung zugrunde, daß im Anfangszustand die ganze, negativen Werten der Koordinate x entsprechende Halbebene mit Wellen bedeckt ist, deren Kämme parallel zur y -Achse sind, und deren Form für große negative Werte von x durch die obere Kurve in Fig. 8 dargestellt wird; es ist dies eine Sinuskurve von der Wellenlänge 2. In der Umgebung des Nullpunktes geht diese Welle in der durch die untere Kurve der Fig. 8 angezeigten Art in das von der Störung freie Gebiet allmählich über. Die Geschwindigkeit zur Zeit $t=0$ ist überall Null. Die beschriebene Welle teilt sich dann in zwei, von denen die eine in der positiven, die andere in der negativen x -Richtung fortschreitet. Fig. 9 zeigt den Kopf der ersten Welle zu einer späteren Zeit; auch hier nimmt die Wellenlänge der genäherter Sinus-

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) 8. p. 454. 1904.

2) Vgl. p. 462 u. f.

schwingungen von vorn nach hinten ab, bis sie den Wert 2 erreicht hat; dann bleibt sie stationär. Die Abnahme der Wellenlänge, welche man in Fig. 10 erwarten sollte, ist wenig deutlich, doch wird dies wohl an dem plötzlichen Abnehmen der Amplituden liegen.

Daß auch selektive Absorption natürliche Strahlung in eine angenäherte Sinusschwingung umzuwandeln imstande ist, sieht man am einfachsten an dem Beispiel, daß x , für einen im Spektrum der anfänglichen Strahlung vorkommenden Wert r_0 , ein Minimum ist; dann schrumpft mit wachsendem x der Integrationsbereich in (3) immer mehr auf die Umgebung von r_0 zusammen, bis nur noch eine angenäherte Sinuswelle von dieser Schwingungszahl übrig bleibt.

§ 6. Die Gruppengeschwindigkeit und die Elektronentheorie der Dispersion.

Die Elektronentheorie faßt alle elektrodynamischen und optischen Wirkungen der Materie als allein durch die Elektronen vermittelt auf; sie setzt daher die Grundgleichungen für das Innere der Körper mit denselben Koeffizienten an, wie für das Vakuum. Nun breitet sich eine elektromagnetische Störung im letzteren mit der Lichtgeschwindigkeit v aus; trotzdem kann man dies nicht ohne weitere Untersuchungen auf die Ausbreitung in der Materie übertragen; denn hier beeinflußt die vom Störungsgebiet ausgehende Welle die Bewegung der Elektronen, und die Erregungen, welche von diesen dann ausgehen, interferieren möglicherweise mit der ersteren so, daß die resultierende Welle sich langsamer ausbreitet. Aber schneller kann sie sich nicht fortpflanzen, da an Orten, an welche noch keine der sich superponierenden Wellen gelangt ist, unmöglich die resultierende sein kann. Die Elektronentheorie führt also zu dem Schluß, daß elektrodynamische und optische Wirkungen sich in der Materie höchstens mit der Geschwindigkeit v fortpflanzen, und man sollte also erwarten, daß auch die Gruppengeschwindigkeit stets kleiner, höchstens ihr gleich ist.

Dies findet sich bei nichtleitenden Substanzen in den Spektralbereichen, in denen die Absorption das Dispersionsgesetz nicht beeinflußt, in der Tat bestätigt. In diesen Ge-

bieten liefern alle Dispersionstheorien eine Beziehung von der Form

$$(26) \quad n_v^2 = 1 + \frac{3g v'^2}{(1-g)v'^2 - v^2};$$

wir haben die Konstanten sowohl der Bezeichnung als der Bedeutung nach im Anschluß an die Theorie von Hrn. Planck¹⁾ gewählt, deren wir uns auch später bedienen wollen. Dementsprechend ist $1/v'$ die Eigenperiode eines der die Dispersion veranlassenden Resonatoren, g eine gewisse positive Konstante, die stets kleiner als 1 sein muß. Aus (26) folgt:

$$(27) \quad n_v v \frac{dn_v}{dv} = \frac{3g v'^2 v^3}{((1-g)v'^2 - v^2)^2},$$

$$(28) \quad n_v + v \frac{dn_v}{dv} = \frac{1}{n_v} \left[1 + \frac{3g(1-g)v'^4}{((1-g)v'^2 - v^2)^2} \right].$$

Nach (27) ist $(dn_v/dv) > 0$; ist also $n_v > 1$, so gilt dasselbe von $n_v + v(dn_v/dv)$; ist dagegen $n_v < 1$, so ist jeder der beiden Faktoren der rechten Seite von (28), sowohl $1/n_v$ als die Klammer, größer als 1; es ist also in den hier betrachteten Gebieten stets $n_v + v(dn_v/dv) > 1$ und nach (21) $n_v < v$. Dies bleibt bestehen, wenn die Dispersion nicht nur von einer Art von Resonatoren veranlaßt wird, sondern von mehreren; dann tritt in (26) nicht nur ein Bruch

$$\frac{3g v'^2}{(1-g)v'^2 - v^2}$$

auf, sondern für jede Art von Resonatoren ein Bruch dieser Art; wodurch der Beweis nicht hinfällig wird.

Dagegen zeigt ein Blick auf die Dispersionskurve, daß in Gebieten selektiver Absorption ein Gebiet existiert, in welchem $n_v < 1$, und zugleich $(dn_v/dv) < 0$ ist, so daß $n_v + v(dn_v/dv)$ a fortiori kleiner als 1 ist. *Bei einem Dielektrikum gibt es in jedem Absorptionsstreifen, aber auch in keinem anderen Spektralbereich, Schwingungszahlen, für welche die Gruppengeschwindigkeit größer ist als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.* Dies scheint der Elektronentheorie zu widersprechen, welche doch ihrerseits eine Dispersionskurve von der betrachteten Form ergibt. Wie klärt sich dies Paradoxon auf?

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1902. p. 470; 1903. p. 480; 1904. p. 740; 1905. p. 382.

Knüpfen wir zunächst an die Erörterungen des fünften Paragraphen an. Daß eine Schwingung mit der Gruppengeschwindigkeit u_0 fortschreitet, gilt nur dann, wenn sie sich durch ein Integral

$$Z_0(t) = \int_{v_0 - x}^{v_0 + x} dv C_v e^{i(2\pi vt - \phi_v)}$$

darstellen läßt (vgl. (23)); dann aber hat sie, wie schon öfter erwähnt wurde, keinen bestimmten Anfang, vielmehr reicht die Welle ins Unendliche. Daß sich hier die Wellenform mit mehr als Lichtgeschwindigkeit im absorbierenden Mittel fortpflanzt, steht mit der Elektronentheorie nicht im Widerspruch; bei einem nicht absorbierenden Körper wären wir freilich berechtigt, auf Grund des Energieprinzips zu schließen: hat sich die Energieverteilung in der Zeit t um die Strecke $u_0 t$ verschoben, so muß sich die physikalische Wirkung der Störung mit dieser Geschwindigkeit ausbreiten; aber im absorbierenden Körper gibt es ja keine Verschiebung der gesamten Energie. Und ist die Erregung wie in (1) durch ein Integral $\int_0^\infty \dots$ dargestellt, so verschwindet in (3) mit wachsendem x immer mehr der Einfluß gerade der Spektralbereiche, in welchen $u_v > v$ ist, weil sie ja in den Absorptionsstreifen liegen. Gehen wir aber zu den energetischen Betrachtungen des dritten Abschnittes über, so müssen wir uns erinnern, daß dort der Satz von der Gruppengeschwindigkeit u. a. an die Bedingung (19a) gebunden war, welche aussagt, daß auch noch in (7) das ursprüngliche Übergewicht der Umgebung von v_0 durch selektive Absorption nicht aufgehoben sein soll. Offenbar wird diese gerade dann schon bei relativ kleinen Werten von x ungültig, wenn $u_0 > v$, also v_0 im Gebiet starker selektiver Absorption liegt. Ferner ist zu bedenken, daß die Intensität der Strahlung als ein Mittelwert über eine meßbare Zeit und als langsam veränderliche Funktion von t definiert ist; die Zeit, zu welcher $J_0(t)$ einen bestimmten Wert annimmt, läßt sich nicht mathematisch exakt bestimmen; es ist deshalb auch logisch nicht möglich, die Zeit, in welcher die Strahlung eine Strecke x durchläuft, mathematisch genau festzulegen; es bleibt dabei immer ein Spielraum von Zeiten, welche klein gegen die Zeit einer Inten-

sitätsmessung sind. Dies bedingt eine Unbestimmtheit im Begriff ihrer Geschwindigkeit; und ist die Strecke, längs welcher die Bedingungen (19) erfüllt sind, die Strahlung also nicht aufhört, natürliche zu sein, sehr klein, so kann diese Unbestimmtheit sehr groß werden. *Das Paradoxon, daß die Gruppengeschwindigkeit größer sein kann als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ist also aufgeklärt, wenn der Nachweis gelingt, daß infolge der selektiven Absorption Bedingung (19a) verletzt ist, bevor x so groß ist, daß die Zeiten x/u_0 und x/v sich um etwas Meßbares unterscheiden. Die Unbestimmtheit, welche im Begriff der Strahlungsintensität liegt, bewirkt dann eben eine so große Unbestimmtheit im Begriff ihrer Geschwindigkeit, daß zwischen u_0 und v nicht entschieden werden kann.*

Diesen Nachweis wollen wir nun an dem Beispiel der Dispersionstheorie von Hrn. Planck erbringen. Benutzt man an Stelle von κ_v als Maß der Absorption die Größe

$$(29) \quad k_v = \frac{\kappa_v v}{2\pi v},$$

versteht man unter σ wie schon oben das Dämpfungsdekrement eines der die Dispersion verursachenden Resonatoren und führt man zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{v^2 - (1-g)v'^2}{3gv'^2}, \quad \beta = \frac{\sigma v^2}{3\pi gv'^2} \quad 1)$$

ein, so gelten bei einer Dispersionskurve vom ersten Typus, d. h. wenn g/σ eine große Zahl ist, in der Umgebung des Punktes

$$v = v' \sqrt{1 + 2g},$$

in welchem $\alpha = 1$ ist, die Gleichungen²⁾:

$$n_v = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta^2} + (\alpha - 1) \right)} \quad \text{klein wie } \sqrt{\frac{\sigma}{g}},$$

$$k_v = \sqrt{\frac{1}{2} \beta} \quad \text{klein wie } \sqrt{\frac{\sigma}{g}}.$$

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1904. p. 747, Gleichung (10).

2) M. Planck, l. c. 1905. p. 388. Man darf hier keinen Anstoß daran nehmen, daß im Gegensatz zu allem früheren n_v klein und $v(dn_v/dv)$ groß ist; es handelt sich hier nur um einen Grenzfall, von dem aus man Rückschlüsse auf weniger extreme Fälle ziehen will. Die Ausdrücke klein und groß gegen 1 haben hier keine so weitgehende Bedeutung wie oben.

Dagegen ist

$$v \frac{dn_v}{dv} = \frac{n_v v^2}{3 g v^2 \sqrt{(\alpha-1)^2 + \beta^2}} \quad \text{groß wie } \sqrt{\frac{g}{\sigma}};$$

mithin ist $n_v + v(dn_v/dv)$ hier größer als 1. Schreitet man von diesem Punkt nach größeren Werten von v fort, so kommt man in Bereiche unmerklicher Absorption, in welchen nach dem oben Gesagten $n_v + v(dn_v/dv)$ ebenfalls größer als 1 ist. Geht man aber zu kleineren Werten von v über, so kommt man zunächst in das Gebiet, in welchem α zwischen 0 und 1 liegt, aber von beiden Werten erheblich verschieden ist; hier liegt das Minimum von n_v , in welchem sich die Kurven für n_v und $n_v + v(dn_v/dv)$ schneiden, also nimmt hier auch der letztere Ausdruck kleine Werte an. Dafür ist aber k_v hier, wenn auch nicht überall größer wie 1, so doch mittelgroß, und geht man in der negativen v -Richtung noch weiter, so bleibt dies so, bis man wieder in das Gebiet kommt, in welchem

$$n_v > 1, \quad \frac{dn_v}{dv} > 0, \quad \text{also } n_v + v \frac{dn_v}{dv} > 1 \text{ ist.}$$

Ist also $u_v > v$, so ist k_v mindestens mittelgroß. Wenn nun die Zeitdifferenz

$$\frac{x}{v} - \frac{x}{u_0} = \frac{x}{v} \left(1 - \left(n_0 + v_0 \left(\frac{dn_v}{dv} \right)_0 \right) \right)$$

mit der Zeit einer Messung $1/\mu$ vergleichbar, also nach (8) groß gegen $1/\varrho v_0$ ist, so folgt mit Hilfe von (29)

$$x_0 x = \frac{2\pi}{v} k_0 v_0 x \quad \text{groß gegen} \quad \frac{2\pi k_0}{\varrho \left(1 - \left(n_0 + v_0 \left(\frac{dn_v}{dv} \right)_0 \right) \right)};$$

also, da wir $n_0 + v_0 \left(\frac{dn_v}{dv} \right)_0 < 1$ und k_0 als mittelgroß voraussetzen,

$$x_0 x \quad \text{groß gegen} \quad \frac{1}{\varrho}$$

und a fortiori

$$x_0 x \quad \text{groß gegen} \quad (-\log \varrho),$$

demnach

$$e^{-2x_0 x} \quad \text{klein gegen} \quad \varrho^2.$$

Nun gibt es außerhalb des Absorptionsstreifens zweifellos Schwingungszahlen, deren Unterschied von ν_0 groß gegen $\varrho \nu_0$ ist, und für welche bei demselben Wert von x $e^{-2\kappa_\nu x}$ noch von der Größenordnung von 1 ist. Es ist also

$e^{-2\kappa_0 x}$ klein gegen $\varrho^2 e^{-2\kappa_\nu x}$, wenn $\nu - \nu_0$ groß gegen $\varrho \nu_0$,

d. h. Bedingung (19a) ist weit überschritten, wenn x so groß ist, daß man aus der Zeit der Durchlaufung dieser Strecke zwischen u_0 und v entscheiden könnte.

In dem anderen Extremfall (Dispersionskurve zweiter Art), in welchem g/σ eine kleine Zahl ist, gilt im Absorptionsgebiet die Formel¹⁾:

$$n_\nu = 1 - \frac{\alpha}{2(\alpha^2 + \beta^2)}, \quad (n_\nu - 1 \text{ klein wie } \frac{g}{\sigma}),$$

$$k_\nu = \frac{\beta}{2(\alpha^2 + \beta^2)}, \quad (\text{klein wie } \frac{g}{\sigma}).$$

Es folgt hieraus die Gleichung

$$\nu \frac{d n_\nu}{d \nu} = \frac{3 \beta^2 \alpha}{(\alpha^2 + \beta^2)^2} + \frac{(\alpha^2 - \beta^2) \nu^2}{3 g (\alpha^2 + \beta^2)^2 \nu'^2},$$

in welcher der erste Summand der rechten Seite klein wie g/σ ist, während der zweite sich wie g/σ^2 verhält, also sowohl gegen den ersten Term, als auch gegen $n_\nu - 1$ groß ist, wenn nicht gerade $\alpha = \pm \beta$ ist; auch die Größenordnung der Differenz $x/v - x/u_0$ bestimmt er dann allein. Ist diese von der Ordnung $1/\mu$, so folgt unter Berücksichtigung dieses Umstandes

$$\kappa_0 x \text{ von der Größenordnung von } \frac{\sigma \nu_0}{\mu}.$$

Nehmen wir nun σ von der Ordnung ϱ an, so ist nach (8)

$$\kappa_0 x \text{ groß gegen } 1,$$

oder was dasselbe ist, groß gegen $(-\log \varrho)$; und daraus folgt wie oben, daß Bedingung (19a) verletzt ist, bevor $x/v - x/u_0$ meßbar wird; was zu beweisen war. In der Umgebung von $\alpha = \beta$ ist aber $\kappa_0 x$ sogar von der Ordnung von ν_0/μ .²⁾

1) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1905. p. 391.

2) Derselbe scheinbare Widerspruch tritt auch bei der Telegraphengleichung auf. Die exakte mathematische Lösung (vgl. Riemann-Weber, Die part. Differentialgl. der math. Phys. 2. § 121 u. f. Braun-

Zum Schluß wollen wir noch einen Blick in den Mechanismus der Lichtfortpflanzung im dispergierenden Mittel werfen, und unter der Voraussetzung, daß die Absorption der Welle unmerklich ist, auf einem von allen bisherigen Betrachtungen unabhängigen Wege den in (21) angegebenen Wert der Gruppengeschwindigkeit bestätigen; wir brauchen dann nur die Methode, nach welcher Hr. Reynolds¹⁾ die Gruppengeschwindigkeit der Wellen auf der Oberfläche von Flüssigkeiten berechnet hat, auf das vorliegende Problem zu übertragen. Der Satz, daß das Störungsgebiet und die in ihm vorhandene Energie mit Gruppengeschwindigkeit fortschreitet, gilt nun nach dem fünften Abschnitt (vgl. (25)) um so genauer, je kleiner in dem die Erregung darstellenden Integral (23) der Integrationsbereich 2ε ist; im Grenzfall $\varepsilon = 0$, d. h. bei der Sinusschwingung, muß er genau gelten. Eine solche legen wir jetzt der Betrachtung zugrunde.

Wären Gruppen- und Phasengeschwindigkeit identisch, so müßte während einer Schwingungsperiode durch eine zur Strahlrichtung senkrechte Fläche die Energie hindurchgestrahlt werden, welche sich bei Beginn der Periode in dem Zylinder befand, der diese Fläche zur Basis und die Wellenlänge zur Höhe hat. Ist diese Energie E aber nicht gleich jener Strahlung S , so verhält sich die Gruppen- zur Phasengeschwindigkeit wie S zu E , d. h.

$$u_v = \frac{v}{n_v} \frac{S}{E}.$$

schweig 1901; oder W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 203. 1901) zeigt, daß bei einem Leiter, dessen magnetische Permeabilität 1 ist, der Kopf der Welle mit der Geschwindigkeit

$$\frac{v}{\sqrt{\text{Dielektrizitätskonstante}}}$$

fortschreitet. Trotzdem ist die Gruppengeschwindigkeit größer, wenn v größer als

$$\frac{\text{Leitfähigkeit}}{\text{Dielektrizitätskonstante}} \sqrt{2 + \sqrt{5}}$$

ist. Da hier v mit ν dauernd wächst, so dürfte sich dies Paradoxon ebenso aufklären, wie in dem oben behandelten Fall.

1) O. Reynolds, Nature 16. p. 343. 1877; H. Lamb, Hydrodynamics p. 382. Cambridge 1895.

In der folgenden Rechnung soll N die Zahl der Resonatoren in der Volumeinheit, f das elektrische Moment eines Resonators, U seine Energie, \mathfrak{E} die elektrische und \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke der geordneten Sinuswelle sein; σ , ν' , n_ν und g behalten ihre bisherige Bedeutung. Die Lösung des Systems der hierfür geltenden Differentialgleichungen, welche einer in der positiven x -Richtung fortschreitenden, in der xy -Ebene polarisierten Welle entspricht, lautet:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_z &= a \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x n_\nu}{\nu} \right), \\ \mathfrak{H}_y &= -a n_\nu \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x n_\nu}{\nu} \right), \\ f_z &= \frac{3\nu^3 \sigma a \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x n_\nu}{\nu} \right)}{(2\pi)^4 \nu' (\nu'^2 (1-g) - \nu^2)} \cdot 1\end{aligned}$$

Ferner ist, wenn wir den mit der Absorption in Zusammenhang stehenden Term $-2/3 \nu^3 \cdot f \ddot{f}$ fortlassen²⁾:

$$U = \frac{2\pi^2 \nu'}{3\nu^3 \sigma} [4\pi^2 \nu'^2 (1-g) f^2 + \dot{f}^2].$$

Da

$$g = \frac{\sigma \nu^3 N}{4\pi^3 \nu'^3}, \quad 3)$$

so folgt unter Berücksichtigung von (26):

$$\begin{aligned}E &= \int_{-\infty}^{x + \frac{\nu}{n_\nu \nu}} dx \left[\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{E}_z^2 + \mathfrak{H}_y^2) + N U \right] \\ &= \frac{a^2 \nu}{16\pi n_\nu \nu} \left[1 + n_\nu^2 + \frac{3g \nu'^2 (\nu'^2 (1-g) + \nu^2)}{(\nu'^2 (1-g) - \nu^2)^2} \right] \\ &= \frac{a^2 \nu}{8\pi n_\nu \nu} \left(1 + \frac{3g(1-g)\nu'^4}{(\nu'^2 (1-g) - \nu^2)^2} \right),\end{aligned}$$

1) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1904. p. 745, Gleichung (4).

2) Ebenda 1904. p. 746, Gleichung (5).

3) Ebenda 1904. p. 747.

während

$$S = -\frac{v}{4\pi} \int_t^{t+\frac{1}{v}} dt \mathfrak{E}_x \mathfrak{H}_y = \frac{a^2 v n_v}{8\pi v}$$

ist, so daß

$$n_v = \frac{v}{n_v} \frac{S}{E} = \frac{v n_v}{1 + \frac{3g(1-g)v'^4}{(v'^2(1-g) - v^2)^2}}$$

und nach (28), in Übereinstimmung mit (21),

$$u_v = \frac{v}{n_v + v \frac{dn_v}{dv}}$$

wird. Da nach (27) $(dn_v/dv) > 0$, ist $u_v < v/n_v$. Die Ursache, aus welcher die Gruppengeschwindigkeit bei unmerklicher Absorption stets kleiner als die Phasengeschwindigkeit ist, liegt darin, daß die Resonatoren wohl einen Beitrag zur Energie der geordneten Welle, aber nicht zu ihrem Pointingschen Strahlungsvektor liefern.

§ 7. Ähnliche Probleme.

1. Die Spiegelung und Brechung der Strahlung.

Ausgenommen den idealen Grenzfall, daß zwei Medien, welche beide nicht absorbieren, ohne jede Übergangsschicht aneinander stoßen, erfährt eine Sinusschwingung bei jeder Spiegelung und Brechung eine Phasenverzögerung φ_v ; und selbst in jenem Grenzfall gilt dies für die Totalreflexion; ferner wird dabei stets ihre Amplitude vermindert, sagen wir im Verhältnis 1 zu $e^{-\sigma_v}$. φ_v und σ_v sind von den Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten der beiden Medien abhängig, also im allgemeinen Funktion der Schwingungszahl, diese kann aber auch explizit vorkommen (z. B. wenn man bei der Metallreflexion zur Charakterisierung der Absorption den von uns im ersten Abschnitt eingeführten Koeffizienten α_v benutzt). Für das Verhalten der Strahlung bei der Spiegelung und Brechung ergeben sich hieraus Folgerungen, welche den Ergebnissen des dritten und vierten Paragraphen analog sind.

Wir wollen aber nicht erst die einzelne Reflexion oder Brechung behandeln, sondern die Strahlung sogleich vielen

derartigen Vorgängen unterworfen denken. Nun wird im allgemeinen bei jedem dieser Vorgänge eine Zerlegung der einfallenden, linear polarisierten Welle in eine senkrecht zur Einfallsebene und eine in ihr polarisierte Komponente erforderlich sein, für welche σ_v und φ_v verschiedene Werte haben. Um die hierdurch hervorgerufene Komplikation zu vermeiden, nehmen wir an, daß alle Einfallsebenen zueinander parallel sein sollen, dann tritt keine solche Zerlegung auf. Ferner wollen wir, um nicht auf schon Besprochenes zurückzukommen, in den Gleichungen die Ausdrücke fortlassen, welche auf die Fortpflanzung der Strahlung vom Ort der einen Spiegelung oder Brechung zum Ort der nächsten herrührt. Daß sich der Begriff des elementaren Strahlenbündels wenigstens unter gewissen Bedingungen auch hier anwenden läßt, sieht man am Beispiel der Reflexion an der Ebene.

Für die eine linear polarisierte Komponente der Welle machen wir den Ansatz:

$$Z(t) = \int d\nu C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \varphi_\nu)}.$$

Nach einer Reihe von Reflexionen und Brechungen, auf welche das Summenzeichen hinweisen soll, gilt dann die Gleichung

$$Z'(t) = \int d\nu e^{-\sum \sigma_\nu} C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \varphi_\nu - \sum \varphi_\nu)}.$$

Hier spielen $\sum \varphi_\nu$ und $\sum \sigma_\nu$ dieselbe Rolle, wie in (3) die Ausdrücke $2\pi n_\nu \nu x$; ν und x ; hieraus folgt: Solange als

$\varrho^2 e^{-2\sum \sigma_\nu}$ klein gegen $e^{-2\sum \sigma_0}$, wenn $\nu - \nu_0$ groß gegen $\varrho \nu_0$,

$\varrho \nu_0 \sum \left(\frac{d\sigma_\nu}{d\nu} \right)_0 + \frac{1}{2} (\varrho \nu_0)^2 \sum \left(\frac{d^2 \sigma_\nu}{d\nu^2} \right)_0 + \dots$ klein gegen 1
und

$\mu \left[\varrho \nu_0 \sum \left(\frac{d^2 \varphi_\nu}{d\nu^2} \right)_0 + \frac{1}{2} (\varrho \nu_0)^2 \sum \left(\frac{d^3 \varphi_\nu}{d\nu^3} \right)_0 + \dots \right]$ klein gegen 1

ist, erleidet die Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 durch die Reflexionen und Brechungen eine Verzögerung

$$\frac{1}{2\pi} \sum \left(\frac{d\varphi_\nu}{d\nu} \right);$$

die Absorption ist dieselbe wie bei einer reinen Sinusschwingung. Darüber hinaus verliert der zweite Hauptsatz seine Gültigkeit für die Strahlung.

Da q_ν langsam veränderliche Funktion von ν ist, ist $q\nu(dq_\nu/d\nu)$ klein gegen 1 und $dq_\nu/d\nu$ von der Ordnung der Lichtperiode $1/\nu$. Es wären also außerordentlich viele Reflexionen und Brechungen notwendig, um eine meßbare Verzögerung der Strahlung zustande zu bringen. Die Absorption, welche ja auch bei der Totalreflexion nie ganz fehlt, dürfte ihren Nachweis sehr erschweren, um so viel mehr gilt dies von dem zweiten Stadium, in welchem die Unterschiede der Verzögerung für verschiedene Schwingungszahlen die Wellenform der Strahlung so zersetzt haben, daß ihre ursprüngliche Ungeordnetheit verloren gegangen ist. Jedenfalls sieht man auch hier, daß die Absorption für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes unbedingt notwendig ist. Bei der Spiegelung an dem von der Strahlungstheorie so häufig zur adiabatischen Abschließung der Strahlung benutzten absolut spiegelnden Körper finden aber bekanntlich nach der Maxwell'schen Theorie keine Phasenverzögerungen statt.¹⁾

Bemerkt sei noch, daß die Verzögerung auch negativ sein kann, z. B. bei der Totalreflexion in einem normal dispergierenden Dielektrikum an der Grenzfläche gegen das Vakuum.

2. Die spektroskopische Zerlegung der Strahlung.

Um den physikalischen Grund für das Verhalten der Strahlung bei der Fortpflanzung, Reflexion und Brechung und für den Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz noch klarer hervortreten zu lassen, behandeln wir als drittes Problem ihre spektroskopische Zerlegung. Hr. Planck hat darauf hingewiesen²⁾, daß man bei fortgesetzter Vergrößerung des Auflösungsvermögens der Spektroskope schließlich mit dem zweiten Hauptsatz in Konflikt geraten muß. Dies läßt sich auf eine der obigen ganz analoge Art beweisen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den beim Gitter und Stufengitter realisierten Fall, daß p Strahlen von gleicher Amplitude, der m^{te} mit der Verzögerung u/π gegen den $(m-1)^{\text{ten}}$, interferieren. Da die Änderungen, welche entstehen, wenn das Verhältnis

1) Vgl. auch M. Abraham, Ann. d. Phys. 14. p. 236. 1904, namentlich p. 259 u. f.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 7. p. 391. 1902.

der Amplituden im m^{ten} und $(m-1)^{\text{ten}}$ Strahl nicht 1, sondern $1-\varepsilon$ zu 1 ist, klein sind wie ε^2 , falls ε klein ist¹⁾, so gilt das Folgende auch in guter Annäherung für die planparallele Platte in der von Hrn. O. Lummer und E. Gehrecke eingeführten Form.²⁾ Zum Prisma aber gelangt man vom Stufengitter durch einen Grenzübergang; man muß p über alle Grenzen wachsen, aber gleichzeitig Höhe und Breite der Stufen so abnehmen lassen, daß die Produkte $p \times$ Stufenhöhe und $p \times$ Stufenbreite konstant bleiben.³⁾ Wir betrachten die zu analysierende Strahlung als einzelne ebene Welle.

Ist im einfallenden Licht die Schwingung wieder durch das Integral

$$Z(t) = \int d\nu C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \phi_\nu)}$$

gegeben, so gilt für die aus der Interferenz aller Strahlen resultierende Schwingung

$$\begin{aligned} Z'(t) &= \int d\nu C_\nu \sum_m e^{i\left[2\pi\nu\left(t - \frac{mu}{\pi}\right) - \phi_\nu\right]} \\ &= \int d\nu \frac{1 - e^{-2i p u \nu}}{1 - e^{-2i u \nu}} C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \phi_\nu)}. \end{aligned}$$

Drückt man den hier auftretenden komplexen Bruch durch seinen absoluten Betrag, $|\sin p u \nu : \sin u \nu|$, und seinen Arcus, $-\frac{1}{2}(p-1)u\nu$ aus, und wählt man u so, daß

$$u v_0 = h\pi$$

wird (h eine ganze Zahl), d. h. so, daß eine Sinuswelle von der Periode $1/v_0$ bei der Verzögerung u ein Interferenzmaximum ergibt, so findet man

$$(30) \quad Z'(t) = \int d\nu \left| \frac{\sin p h \pi \frac{\nu}{v_0}}{\sin h \pi \frac{\nu}{v_0}} \right| C_\nu e^{i\left[2\pi\nu t - \phi_\nu - \frac{1}{2}(p-1)h\pi \frac{\nu}{v_0}\right]}.$$

Ist p eine große Zahl, so nimmt die Funktion

$$|(\sin p h \pi (\nu/v_0)) : (\sin h \pi (\nu/v_0))|$$

1) Vgl. M. Laue, Ann. d. Phys. 13. p. 163. 1904.

2) O. Lummer u. E. Gehrecke, Ann. d. Phys. 10. p. 457. 1903.

3) In der Tat läßt sich so z. B. der Rayleighsche Ausdruck für das Auflösungsvermögen des Prismas aus dem für das Stufengitter gültigen ableiten.

in der Nachbarschaft von ν_0 nur für solche Werte von ν erhebliche Beträge an, für welche

$$|\nu - \nu_0| < \frac{\nu_0}{ph};$$

erst in der Umgebung der Werte

$$\frac{h \pm 1}{h} \nu_0, \quad \frac{h \pm 2}{h} \nu_0, \text{ etc.}$$

kommen wieder dieselben großen Beträge vor. Um die letzteren Intervalle auszuschließen, wollen wir in (30) $\sin h\pi(\nu/\nu_0)$ ersetzen durch die Funktion $h\pi(\nu - \nu_0):\nu_0$; beide sind in der Umgebung von ν_0 , soweit sie in Betracht kommt, identisch; bei Benutzung des Prismas käme man unmittelbar auf eine Funktion von der Form, wie sie jetzt unter dem Integral auftritt. Wir setzen also:

$$(31) \quad Z'(t) = \int d\nu \left| \frac{\sin p h \pi \frac{\nu}{\nu_0}}{h \pi \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}} \right| C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \vartheta_\nu - \frac{1}{2}(p-1)h\pi \frac{\nu}{\nu_0})}.$$

Ist hier ph von der Größenordnung $1/\varrho$, d. h. ist

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} ph \text{ groß gegen } 1, \\ \text{aber dennoch} \\ \frac{\nu}{ph} \text{ groß gegen } \mu, \end{array} \right.$$

so ist in (31) der Integrationsbereich von der Breite $\varrho\nu$, die Gleichung stellt dann monochromatische, natürliche Strahlung von der Periode $1/\nu_0$ vor. Wird ph aber größer, so tritt der Konflikt mit dem zweiten Hauptsatz ein.

Bilden wir den Mittelwert von $Z'(t)^2$ für die Zeit einer Messung, so finden wir:¹⁾

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{Z'^2(t)} = \int d\mu (b_\mu - i a_\mu) e^{2\pi i \mu t}, \\ b_\mu - i a_\mu = \frac{\nu_0^2}{h^2 \pi^2} e^{\frac{1}{2}(p-1)h\pi i \frac{\mu}{\nu_0}} \\ \times \int d\nu \left| \frac{\sin(p h \pi \frac{\nu}{\nu_0}) \sin(p h \pi \frac{\nu + \mu}{\nu_0})}{(\nu - \nu_0)(\nu + \mu - \nu_0)} \right| C_\nu C_{\nu + \mu} e^{i(\vartheta_\nu - \vartheta_{\nu + \mu})}. \end{array} \right.$$

1) Vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900; Gleichung (8) auf p. 81.

Diese Gleichung ist ganz ähnlich gebaut, wie die Formel (22) für die Energie eines Resonators von dem Dämpfungsdekrement σ . Führen wir hier die Bedingungen (32) ein, so verschwindet μ aus dem Ausdruck

$$\sin \left(p h \pi \frac{\nu + \mu}{\nu_0} \right) : (\nu + \mu - \nu_0) / \nu_0,$$

und man kann den Faktor

$$e^{\frac{1}{2}(p-1)h\pi i \frac{\mu}{\nu}}$$

mit 1 vertauschen; es entspricht dieses Verfahren vollständig dem Übergang von Gleichung (22) zu (6), den man ausführt, indem man für σ die Bedingung (8) als gültig annimmt.¹ Ebenso wie (6) definiert dann $\overline{Z^2}(\ell)$ die Intensität der Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 . Nur muß man, was auch in (6) geschehen ist, noch einen Proportionalitätsfaktor P hinzufügen, welcher bewirkt, daß

$$\int_0^\infty J_0(\ell) d\nu_0$$

die Gesamtintensität J der Strahlung gibt. Da die letztere durch die Gleichung²⁾

$$J = \overline{Z^2}(\ell) = \int d\mu (B_\mu - i A_\mu) e^{2\pi i \mu \ell},$$

$$B_\mu - i A_\mu = \int d\nu C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\phi_\nu - \phi_{\nu+\mu})}$$

gegeben ist, muß

$$\int_0^\infty d\nu_0 P(b_\mu - i a_\mu) = B_\mu - i A_\mu$$

sein; durch Umkehrung der Integrationsfolge schließen wir

$$\frac{1}{h^2 \pi^2} \int_0^\infty d\nu_0 \nu_0^2 P \frac{\sin^2 \left(p h \pi \frac{\nu}{\nu_0} \right)}{(\nu - \nu_0)^2} = 1.$$

Hier kommt wieder nur die nächste Umgebung von $\nu_0 = \nu$ in

1) l. c. § 8.

2) l. c. Gleichung (8) p. 81.

Betracht, so daß wir ν_0^2 und P bei der Integration als konstant betrachten können und finden:

$$P = \frac{h}{p \nu_0};$$

und demnach:

$$J_0(t) = \int d\mu (\delta_\mu^0 - i a_\mu^0) e^{2\pi i \mu t},$$

$$\delta_\mu^0 - i a_\mu^0 = \frac{\nu_0}{p h \pi^2} \int d\nu \frac{\sin^2 p h \pi \frac{\nu}{\nu_0}}{(\nu - \nu_0)^2} C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\vartheta_\nu - \vartheta_{\nu+\mu})}.$$

Diese Gleichung leistet genau dieselben Dienste, wie die bisher angewandte Gleichung (6); daß beide für $J_0(t)$ denselben Wert ergeben, ist eine Folgerung aus der Hypothese der natürlichen Strahlung; denn ersetzt man hier $C_\nu C_{\nu+\mu} e^{i(\vartheta_\nu - \vartheta_{\nu+\mu})}$ durch $\mathfrak{B}_\mu^0 - i \mathfrak{A}_\mu^0$, so findet man, da

$$\frac{\nu_0}{p h \pi^2} \int d\nu \frac{\sin^2 p h \pi \frac{\nu}{\nu_0}}{(\nu - \nu_0)^2} = 1$$

ist,

$$\delta_\mu^0 - i a_\mu^0 = \mathfrak{B}_\mu^0 - i \mathfrak{A}_\mu^0.$$

Bei kleineren Werten des Auflösungsvermögens $p h$ stellt das Integral in (30) noch nicht monochromatische Strahlung dar; vielmehr zeigt dann die der Deduktion des dritten Abschnittes nachgebildete Überlegung, daß die Schwingungszahl ν in ihr mit der Intensität

$$J'_\nu(t) = \frac{\sin^2 p h \pi \frac{\nu}{\nu_0}}{\sin^2 h \pi \frac{\nu}{\nu_0}} J_\nu(t)$$

vertreten ist. Bei der Vergrößerung von $p h$ wird der hier auftretende Faktor praktisch Null für alle Werte von ν , welche sich meßbar von ν_0 unterscheiden; und wir erhalten wieder den soeben besprochenen Fall.

Da das Auflösungsvermögen der besten Spektroskope der Gegenwart ungefähr 10^5 ist, ist die durch die zweite der Bedingungen (32) gesetzte Grenze nicht mehr so sehr weit. Es bestätigt sich also, was schon Hr. Planck ausgesprochen hat¹⁾,

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 7. p. 358. 1902.

daß man mit den feinen Hilfsmitteln der Optik der Grenze, an welcher der Konflikt mit dem zweiten Hauptsatze beginnt, erheblich näher kommen kann, als mit den verhältnismäßig roheren der Thermodynamik.

Nun sind die Veränderungen, welche die Strahlung sowohl beim Durchgang durch ein dispergierendes und absorbierendes Medium, als auch bei der Reflexion und Brechung erleidet, von derselben Art, wie bei der spektroskopischen Zerlegung. Dies läßt sich auch ohne alle Rechnung einsehen. Für die selektive Absorption ist es unmittelbar einleuchtend an dem schon oben gewählten Beispiel, daß α_0 das Minimum von α , ist; denn ein solches Farbenfilter von hinreichend großer Dicke isoliert die Strahlung von der Schwingungszahl ν_0 , ermöglicht es also anzugeben, wie groß die Intensität $J_0(t)$ im einfallenden Licht ist. Die Dispersion der Gruppengeschwindigkeit aber trennt nach (20) bei zeitlich veränderlichen Vorgängen die Strahlungen verschiedener Schwingungszahl nach dem Gesetz, nach welchem die Gruppengeschwindigkeit mit der letzteren variiert; ähnlich wirkt bei der Reflexion und Brechung die Dispersion der Verzögerung. Der Foucaultsche Versuch zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit mit Hilfe des rotierenden Spiegels z. B. würde, in einem Medium mit merklicher Dispersion der Gruppengeschwindigkeit ausgeführt, an Stelle des abgelenkten Bildes der Lichtquelle ihr Spektrum zeigen. Das Auflösungsvermögen dieses Spektroskops wäre proportional zur durchlaufenen Strecke x und zur Dispersion der Gruppengeschwindigkeit; das Produkt aus diesen beiden Größen tritt in der Tat in (19c) auf, so daß diese Bedingung durchaus der zweiten der Bedingungen (32) entspricht. Wesentlich ist bei diesem Versuch, daß die Strahlung durch die Rotation des Spiegels periodisch unterbrochen wird; im stationären Zustand fände keine Auflösung statt, es läge dann also auch kein Grund vor, aus welchem natürliche Strahlung ihre Ungeordnetheit einbüßen sollte, wie wir schon im fünften Abschnitt fanden.

Schließlich bedarf es noch der Rechtfertigung, weshalb wir in diesem Abschnitt nur von *einer* ebenen Welle sprachen. Der Einwand, daß sich eine solche nicht isolieren läßt, erhebt sich doch auch in diesem Fall. In der Tat hat jedes Spektro-

skop eine gewisse Spaltbreite; beim Gitter, Stufengitter und Prisma verunreinigt diese das Spektrum, scheint also dem Auflösungsvermögen entgegenzuwirken und geeignet zu sein, dem Konflikt mit dem zweiten Hauptsatz auch dann vorzubeugen, wenn zu großes Auflösungsvermögen ihn herbeiführen sollte. Daß es nicht so ist, wird dadurch bewiesen, daß sich der Einfluß der Spaltbreite rechnerisch eliminieren läßt¹⁾; vor allem aber durch die Existenz eines Spektralapparates, bei welchem er überhaupt nicht auftritt, nämlich der planparallelen Platte, sei es in der von den Herren Perot und Fabry angewandten, sei es in der Form, welche ihr die Herren Lummer und Gehrcke gegeben haben. Auf Grund der Wesensgleichheit der behandelten Probleme können wir dies als Bestätigung des im zweiten Abschnitt bewiesenen Ergebnisses ansehen, daß das Zusammenwirken vieler Strahlen kein wesentliches, die Ungeordnetheit vermehrendes Moment ist.

Göttingen, 17. September 1905.

1) Vgl. C. Runge, Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. 42. p. 205. 1897.

(Eingegangen 19. September 1905.)

**6. Über den Geschwindigkeits- und Energieverlust
von Geschossen in Wasser;
von Martin Gildemeister und Hans Strehl.**

Die eigentümlichen Explosionserscheinungen, die beobachtet werden, wenn schnell fliegende Geschosse auf Flüssigkeitsmassen treffen, sind in neuester Zeit durch mehrere Arbeiten dem Verständnis näher gebracht worden. Schon Kocher¹⁾ hatte gezeigt, daß weder die Rotation des Geschosses noch seine Erwärmung dabei eine wesentliche Rolle spielt. Derselbe Forscher hatte die Ansicht ausgesprochen, daß es sich nicht um Wirkungen des hydraulischen Druckes handle; streng bewiesen ist dies erst neuerdings, unter anderem durch die eine Tatsache, daß das Gefäß erst zerspringt, wenn die Kugel schon wieder ausgetreten ist, wie die Einzelaufnahmen von Cranz und Koch²⁾ und die Serienphotographien von Kranzfelder und Schwinning³⁾ zeigen. Vielmehr hat man sich nach den Darlegungen der Medizinalabteilung des Kriegsministeriums⁴⁾ und von Cranz und Koch den Vorgang so zu denken: die getroffenen Wasserteilchen erhalten eine gewisse Geschwindigkeit, mit der sie dann gegen andere Wasserteile und gegen die Umhüllung anstürmen.

Die Richtigkeit dieser Erklärung kann wohl nicht mehr bezweifelt werden. Damit ist der Vorgang aber erst in all-

1) Th. Kocher, Über Schußwunden. Leipzig 1880.

2) C. Cranz u. K. R. Koch, Ann. d. Phys. 3. p. 247. 1900.

3) F. Kranzfelder u. W. Schwinning, Die Funkenphotographie, insbesondere die Mehrfachfunkenphotographie, in ihrer Verwendbarkeit zur Darstellung der Geschoßwirkung im menschlichen Körper. Herausgegeben von der Medizinalabt. d. kgl. preuß. Kriegsministeriums. Mit Atlas. Berlin 1903.

4) Über die Wirkung und kriegschirurgische Bedeutung der neuen Handfeuerwaffen. Im Auftrage Sr. Exz. des Hrn. Kriegsministers bearb. von der Medizinalabt. d. kgl. preuß. Kriegsministeriums. Berlin 1894.

gemeinen Umrissen bekannt; will man ihn vollständig verstehen, so muß man auch genau die Bahnen der einzelnen Wasserteilchen und die Größe der ins Spiel kommenden Kräfte ermitteln. Von den beiden sich daraus ergebenden Problemen wollen wir nur das zweite ins Auge fassen.

Die der Flüssigkeit mitgeteilte Bewegungsenergie¹⁾ ist höchstens gleich derjenigen, um welche das Geschoß beim Durchgange durch die Flüssigkeitsmasse ärmer geworden ist. Höchstens, denn ein (vermutlich nur geringer) Teil ist nicht in Bewegung, sondern unmittelbar in Wärme umgesetzt worden.

Diese Energie ist unter gewissen Voraussetzungen von Kurlbaum berechnet worden; Messungen liegen noch nicht vor. Das Resultat der mathematischen Betrachtung läßt sich kurz so aussprechen: Der Energieverlust wächst sehr stark mit der Geschoßgeschwindigkeit.²⁾

In der vorliegenden Arbeit ist zum ersten Male der Energieverlust unter verschiedenen Bedingungen *gemessen* worden.

Wenn das Geschoß in die Wassermasse eintritt, habe es die Geschwindigkeit V (hier immer „Eintrittsgeschwindigkeit“ genannt); seine lebendige Kraft ist dann $mV^2/2$, wenn m seine Masse bedeutet. Verläßt es das Wasser mit der „Austrittsgeschwindigkeit“ v , so ist der Energieverlust $mV^2/2 - mv^2/2$. Die Aufgabe läuft also darauf hinaus, *Geschwindigkeiten* zu messen.

Wir benutzten dazu die bequeme und genaue Methode von Radocović.³⁾ Das Geschoß durchschlägt zuerst den Draht A^4) (vgl. Fig. 1) und leitet dadurch die Entladung des

1) Wir folgen hier den Darlegungen von Kurlbaum (in der Schrift des Kriegsministeriums).

2) Genaueres vgl. p. 573.

3) M. Radocović, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 109. Abt. 2a. 1900.

4) Die zu durchschlagenden Drähte (aus Kupfer, besponnen, 0,21 mm dick) waren in einem Abstand von 2,75 mm im Zickzack über Holzrahmen gespannt, die etwa 20 cm im Quadrat maßen. Da es sehr auf gute Isolation ankam, kitteten wir auf die schmalen Holzleisten etwas breitere gezähnte Hartgummileisten, und trugen dafür Sorge, daß der Draht

Kondensators N durch den induktionsfreien Widerstand W ein. Diese hört auf, wenn der zweite Draht B durchschlagen ist,

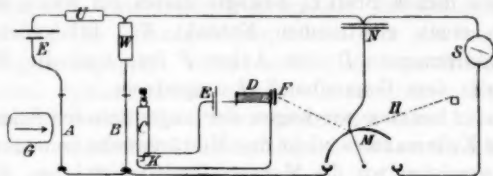


Fig. 1. Skizze der Versuchsanordnung.

EE Akkumulatoren, UW Widerstände ($W=3000-4000$ Ohm), G Wassergefäß, A, B Drahtgitter, C Brett mit Öffnungskontakt K , D Elektromagnet mit Anker F , N Kondensator (0,5 Mikrofara), S Drehspulengalvanometer, M Wippe, H Gummischnur.

und aus der Restladung q des Kondensators ergibt sich die zwischen den beiden Stromöffnungen verfllossene Zeit t nach der Formel

$$t = \frac{Wc}{0,43429} (\log q_0 - \log q),$$

worin c die Kapazität des Kondensators und q_0 seine Anfangsladung bedeuten. Volle Ladung und Restladung werden in bekannter Weise aus den Ausschlägen eines ballistischen Galvanometers bestimmt.

Um die Restladung möglichst bald nach dem Schusse messen

nirgends das Holz berührt. Die Art der Wickelung ist aus der Fig. 2 zu erkennen.

Wenn ein Gitter durchschossen war, konnte es leicht in einigen Minuten wieder geflickt werden. Der Widerstand, den es dem Geschoß entgegensetzte, wurde bei der geringen Drahtstärke nicht in Rechnung gezogen.

Das beschossene Wassergefäß und die beiden Gitter standen in einem Kellerraum des Institutes, die anderen Apparate, durch fünf Drähte (AE, BW, BM, KE, KD) damit verbunden, in einem darüber gelegenen Zimmer. Die beiden Gitter hatten voneinander einen Abstand von $\frac{1}{2}$, oder 1 m.

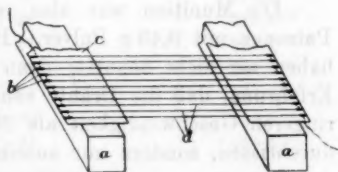


Fig. 2. Schematische Darstellung der Drahtwicklung. a Holzleisten, b Einschnitte in den Hartgummistreifen c, d Drähte.

zu können, war eine besondere Einrichtung getroffen worden. Das Geschöß drang nämlich dicht hinter dem zweiten Drahtgitter durch ein dickes Brett *C*, bewegte dieses ein wenig und löste dadurch einen elektrischen Kontakt *K*. Infolgedessen ließ der Elektromagnet *D* den Anker *F* los, und die Wippe *M* wurde von dem Gummiband *H* umgerissen.

Leider konnten wir wegen der ungenügenden Schußsicherheit des Kellerraumes nicht das Militärgewehr benutzen. Statt dessen wendeten wir die Mauser selbstladepistole an, die ebenfalls ein zylindro-ogivales Stahlmantelgeschöß (von 5,5 g Gewicht) besitzt.

Es galt zunächst festzustellen, wie sich die gleiche Wasserschicht verschiedenen Geschößgeschwindigkeiten gegenüber verhält. Die Deutsche Waffen- und Munitionsfabrik Berlin-Karlshagen hatte uns in dankenswerter Weise Patronen mit verschiedenen Ladungen zur Verfügung gestellt. Damit wurden folgende Geschwindigkeiten erreicht:¹⁾

Ladung: Rottweiler Blättchenpulver g	Geschwindigkeit m/sec	Wahrscheinlicher Fehler m/sec	Anzahl der Messungen
0,50 ²⁾	445,7	± 4,6	12
0,43	368,2	± 8,0	8
0,37	312,3	± 5,0	7
0,31	266,9	± 4,6	6

Die Munition war also recht gleichmäßig, bis auf die Patronen mit 0,43 g Pulver. Patronen mit geringerer Ladung haben wir nicht benutzt; denn wir machten die unliebsame Erfahrung, daß die Drähte von Geschossen, die mit einer geringeren Geschwindigkeit als 200 m/sec ankamen, nicht mehr durchrissen, sondern nur auseinander gedrängt wurden.³⁾

1) Immer stand hier, wie bei den übrigen Versuchen, das erste Gitter 6 m von der Laufmündung entfernt. .

2) Normale Ladung.

3) Wir hätten auch diese Geschwindigkeiten noch messen können, wenn wir Gitter aus Stanniolstreifen auf Paraffinpapier angewendet hätten. Wir verzichteten aber bald darauf wegen der großen Schwierigkeiten, auf die man beim Flickern dieser Gitter stößt.

Das beschossene Wassergefäß war ein beiderseits offener sehr starker Blechzylinder von 10 cm Länge und 15 cm Durchmesser, der den Wasserstoß beim Schusse gut aushielt, ohne zu zerreißen. Die Öffnungen bespannten wir mit angefeuchtetem Pergamentpapier; zuerst mit Hilfe von Eisen- oder Kupferdraht, später mittels starker Gummiringe. Nach der Fällung bauchte sich das Papier beiderseits etwa 1,5 cm vor, so daß die tatsächlich durchschlagene Wasserschicht eine Dicke von etwa 13 cm hatte.

Die Resultate des Schießens sind aus folgender Tabelle zu erschen.

Tabelle 1.

Schießen auf eine Wasserschicht von 13 cm Dicke mit Geschossen verschiedener Geschwindigkeit.

Nr.	Eintritts- geschwindig- keit m/sec	Austritts- geschwindigkeit m/sec	Nr.	Eintritts- geschwindig- keit m/sec	Austritts- geschwindigkeit m/sec
1	445,7	394,1	8	368,2	347,8**
2		401,9	9		334,8**
3		397,0	10		* 304,8**
4		399,6	11		* 291,8**
5		416,8	12		352,8**
6		395,6**	13		345,3**
7		* 383,0**			
14	312,3	(319,5)	23	266,9	* 220,9
15		292,0	24		243,1
16		288,0	25		235,4
17		305,0	26		243,3**
18		277,6	27		255,2**
19		270,2	28		243,3**
20		288,5**	29		254,0**
21		282,8**	30		242,8**
22		* 260,7**	31		* 226,4**

* Vermutlich Querschläger.

** Gitterdistanz 50 cm; sonst 100 cm.

Bei der Verwertung der Resultate müssen die Fehlerquellen berücksichtigt werden.

Von den unvermeidlichen zufälligen Fehlern können besonders zwei Arten das Bild erheblich trüben:

1. Wenn das ausspritzende Wasser das erste Gitter benetzt und seine Isolation stört, ehe das zweite Gitter durchschossen ist, entladet sich der Kondensator nur unvollkommen, und die Geschwindigkeit erscheint größer, als sie wirklich ist. Dieser Fehler hat einige Versuche unbrauchbar gemacht; er war immer leicht daran zu erkennen, daß ganz unmögliche Geschwindigkeiten resultierten. Auch bei Schuß Nr. 14 scheint Derartiges vorzuliegen; wir halten uns deshalb für berechtigt, diesen Versuch auszuschließen.

2. Wenn das Geschloß nicht grade, sondern als „Querschläger“ auf das Wasser trifft, so wird es vermehrten Widerstand finden. Besondere Versuche (Schüsse auf Papierblätter) zeigten uns, daß solche Querschläger sehr selten sind. Dagegen deutet die Form der Schußlöcher im Brett C (vgl. Fig. 1) darauf hin, daß die Geschosse, während sie durch das Wasser dringen, sehr oft eine Verlagerung der Rotationsachse und dadurch eine starke Verzögerung in der hinteren Hälfte der Wassermasse erfahren; besonders stark scheint diese bei den Schüssen Nr. 7, 10, 11, 22, 23, 31 gewesen zu sein. Wir glauben aber, die genannten Versuche auf diese Vermutungen hin nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen; die arithmetischen Mittel der Geschwindigkeiten werden nur wahrscheinlich dadurch etwas zu niedrig ausfallen.¹⁾

1) Es muß noch erklärt werden, warum der Gitterabstand teils 100, teils 50 cm beträgt. Zuerst haben wir immer im Interesse größerer Genauigkeit mit der größeren Distanz geschossen. Dabei mißlingen aber zahlreiche Versuche, besonders bei noch dickeren Wasserschichten; denn die Geschosse weichen oft von der graden Bahn ab (in der Mehrzahl der Fälle nach rechts) und verfehlen das zweite Gitter. Wir waren schließlich genötigt, um Zeit und Material zu sparen, auf 50, ja auf 30 cm herunterzugehen. Dann lassen sich auch die abirrenden Geschosse noch einfangen. Streng genommen müßte man den Resultaten verschiedenes Gewicht beilegen, da eben bei kleiner Distanz auch die (starke Verzögerung erleidenden) Querschläger mitgemessen werden. Das ist auch deutlich in der Tab. 1 zu erkennen: von den sechs Schüssen mit auffällig geringer Geschwindigkeit entfallen fünf auf den Gitterabstand von 50 cm.

Die Schüsse mit 30 cm Gitterabstand fielen so ungleichmäßig aus, daß wir sie nicht berücksichtigen konnten. Unsere letzten Versuche über die am Schlusse der Arbeit berichtet wird (p. 577 u.), sind wieder mit 1 m G.-A. angestellt worden; wenn auch kaum ein Drittel davon gelingt, so entschädigen die wenigen guten dafür durch ihre Gleichmäßigkeit.

Aus der Tab. 1 ergeben sich folgende Mittelwerte:

Tabelle 2.

Geschwindigkeits- und Energieverlust bei verschiedenen Eintrittsgeschwindigkeiten.

Eintrittsgeschw. m/sec	Entsprech. leb. Kraft mkg	Austrittsgeschw. m/sec	Entsprech. leb. Kraft mkg	Geschw.- Verlust m/sec	Energie- verlust mkg
445,7	55,7	398,3	44,5	47,4	11,2
368,2	38,0	329,4	30,4	38,8	7,6
312,3	27,3	283,1	22,5	29,2	4,8
266,9	20,0	240,5	16,2	26,4	3,8

Ein Vergleich der Spalten 1 und 5 zeigt deutlich eine wichtige Tatsache: der Geschwindigkeitsverlust ist etwa gleich einem Zehntel der Eintrittsgeschwindigkeit. Es läßt sich also für die Wasserstrecke von 13 cm und Geschwindigkeiten von 250—450 m/sec das Gesetz aussprechen:

Der Geschwindigkeitsverlust des Geschosses in Wasser ist proportional der ersten Potenz, der Energieverlust proportional der zweiten Potenz der Eintrittsgeschwindigkeit.¹⁾

Wie es sich bei anderen Wasserstrecken verhält, wissen wir nicht, da wir darüber nur eine unzureichende Versuchsreihe mit 30 cm Gitterabstand besitzen. Wir vermuten aber, daß das ausgesprochene Gesetz allgemeine Gültigkeit besitzt. Über eine indirekte Bestätigung dieser Ansicht siehe p. 577.

Kurlbaum²⁾ kommt durch theoretische Betrachtungen zu denselben Resultaten. Seine Formel lautet:

$$y = \frac{4 m \log \text{nat} \frac{v_0}{v}}{\pi a^2 \log \text{nat} \frac{\sqrt{b^2 + a^2}}{a}},$$

worin y die Dicke der Wasserschicht, m die Masse, a den Radius des Geschosses, b den Radius des Wasserzylinders, v_0 die Eintritts- und v die Austrittsgeschwindigkeit bedeuten (alles in Grammen und Zentimetern).

1) Die zweite Hälfte des Gesetzes ergibt sich durch eine einfache Rechnung aus der ersten.

2) F. Kurlbaum, l. c.

In den vorliegenden Versuchen sind alle Größen konstant mit Ausnahme von v_0 und v . Statt der obigen Formel kann also geschrieben werden

$$v_0/v = \text{konst.},$$

und das ist nach einer kleinen Umrechnung identisch mit dem von uns soeben ausgesprochenen Gesetz.

Setzt man nun in die Kurlbaumsche Gleichung die Zahlenwerte ein:

$$y = 13 \text{ cm}, \quad m = 5,5 \text{ g}, \quad a = 0,3815 \text{ cm}, \quad b = 7,5 \text{ cm},$$

so erhält man

$$\frac{v_0}{v} = 2,24,$$

während doch nach unseren Versuchen ist:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{10}{9} = 1,11.$$

Erst die Formel

$$y = 7,64 \cdot \frac{4 m \log \text{nat} \frac{v_0}{v}}{\pi a^2 \log \text{nat} \frac{\sqrt{b^2 + a^2}}{a}}$$

würde unsere Versuche befriedigend wiedergeben. Oder in Worten: Ein Geschwindigkeitsverlust von einem Zehntel der Eintrittsgeschwindigkeit tritt ein: nach unseren Versuchen in 13 cm Wasser; nach Kurlbaum in $13/7,64 = 1,7$ cm Wasser. Kurlbaum hat also für den Wasserwiderstand viel zu hohe Werte gefunden.

Abweichungen von dieser Größe können nicht dadurch begründet sein, daß das von uns benutzte Geschoß eine andere Spitze hat, als sie Kurlbaum seinen Berechnungen zugrunde legt. Nach unserer Meinung ist die eine seiner Voraussetzungen unhaltbar, daß das Wasser absolut inkompressibel sei. Es leuchtet ein, daß diese Annahme zu hohe Widerstandswerte ergeben muß.

In einer zweiten Versuchsreihe haben wir den Energieverlust in Wasserdichten *verschiedener* Dicke bei *derselben* Eintrittsgeschwindigkeit untersucht.

Wir benutzten Blechzylinder von der Art des schon beschriebenen. Die Resultate sind aus der Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3.

Schießen auf verschiedene Wasserschichten mit voller Ladung.

Nr.	Wasser- strecke cm	Austritts- geschwindigkeit m/sec	Nr.	Wasser- strecke cm	Austritts- geschwindigkeit m/sec
	0	445,7	5	13	416,8
32	4	427,9	6	13	395,6
33	8	416,3	7	13	*383,0**
34	8	427,9	38	23	*344,4
35	8	421,0	39	23	(408,1)
36	8	*406,4	40	23	365,0**
37	8	419,4	41	23	359,6**
1	13	394,1	42	23	[356,2]
2	13	401,9	43	23	360,5
3	13	397,0	44	23	355,0
4	13	399,6	45	23	358,2
			46	23	[368,5]

* Vermutlich Querschläger.

** Gitterdistanz 50 cm; sonst 100 cm.

Den Schuß Nr. 39 möchten wir aus den oben (p. 572) entwickelten Gründen ausschließen.

Die Schüsse 42—46 bedürfen einer näheren Erläuterung. Sie sind mit Patronen einer frischen Sendung gemacht worden, bei denen die Geschwindigkeit des Geschosses (Mittel aus zwölf Messungen) etwas geringer ist als früher, nämlich $428,9 \pm 5,1$ m gegen $447,7 \pm 4,8$ m. Deshalb sind auch die in der Tab. 3 eingeklammerten Zahlen nicht ohne weiteres mit den anderen vergleichbar. Jedoch kann man aus ihnen Schlüsse ziehen, die für den vorliegenden Zweck hinreichen.

Die Geschwindigkeitsverluste der Schüsse 42—46 sind der Reihe nach in Metern: 72,7; 68,4; 73,9; 70,7; 60,4. Aus den früheren Versuchen (Tabb. 1 und 2) folgt, daß einer größeren Eintrittsgeschwindigkeit auch ein größerer Geschwindigkeitsverlust entspricht. Also ist sicher, daß die angegebenen Zahlen

durchweg kleiner sind, als sie mit der alten Munition ausgefallen wären.

Nimmt man jetzt das Mittel 77,6 aus den Geschwindigkeitsverlusten der Versuche 38, 40, 41 und 42—46, so wird auch dieses etwas kleiner sein, als wenn alle Versuche mit der früheren Munition angestellt wären. So ist die Bezeichnung $> 77,6$ in der nächsten Tabelle zu verstehen.

Aus der Tab. 3 folgen die Mittelwerte:

Tabelle 4.

Geschwindigkeitsverlust eines Geschosses von 445,7 m/sec Geschwindigkeit bei verschiedenen Wasserstrecken.

Wasser- strecke cm	Austritts- geschwindigkeit m/sec	Geschwindigkeits- verlust m/sec
0	445,7	0
4	427,9	17,8
8	417,9	27,8
13	398,3	47,4
23		$> 77,6$

Diese Versuchsreihe läßt sich leicht zur ersten in Beziehung bringen.

Nimmt man an, das p. 573 von uns ausgesprochene Gesetz gelte auch für unendlich dünne Wasserschichten, so liefert die mathematische Betrachtung, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, für *variable* Wasserstrecken die Formel:

$$(1) \quad v = v_0 \cdot e^{-by},$$

worin bedeuten: v_0 die Eintrittsgeschwindigkeit, v die Austrittsgeschwindigkeit, y die Wasserstrecke, e die Basis der natürlichen Logarithmen und b eine positive Konstante. Die in der Tabelle niedergelegten Zahlen stimmen sehr gut zu dieser Formel, wie sogleich gezeigt werden soll. Daraus folgt dann mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die eben gemachte Voraussetzung richtig ist: *der Geschwindigkeitsverlust eines Geschosses in einer unendlich dünnen Wasserschicht ist proportional der Geschwindigkeit beim Eintritt in dieselbe.*

In der vorliegenden Versuchsreihe ist v und y bekannt; also ließe sich nach der Methode der kleinsten Quadrate der

wahrscheinlichste Wert für b berechnen. Hier genügt es aber, wenn man nur ein Versuchsergebnis der Rechnung zugrunde legt, z. B. den Wert der Austrittsgeschwindigkeit v bei einer Wasserdicke von 13 cm, also 398,3 m. Dann erhält man für b die Zahl $1/115,5$. Berechnet man aus der Gleichung, die nunmehr lautet

$$v = 445,7 \cdot e^{-\frac{y}{115,5}}$$

die Werte für v , so erhält man:

y cm	v berechnet m/sec	Geschwindigkeitsverlust	
		berechnet m/sec	gefunden m/sec
0	445,7	0	0
4	430,5	15,2	17,8
8	415,9	29,8	27,8
13	398,3	47,4	47,4
23	365,2	80,5	> 77,6

Die letzten beiden Spalten stimmen gut miteinander überein.

Aus der Formel (1), p. 576, läßt sich noch eine wichtige Folgerung ziehen. Der Geschwindigkeitsverlust δ ist nach ihr

$$\delta = v_0 - v = v_0 (1 - e^{-by}).$$

Bei konstanten Wasserdicken ist die ganze Klammer konstant, also kann man schreiben (k eine Konstante):

$$\delta = k \cdot v_0$$

und das ist das auf p. 573 ausgesprochene Gesetz. Nach der zweiten Versuchsreihe gilt dieses also für alle Wasserstrecken. Damit ist unsere oben ausgesprochene Vermutung bestätigt.

Außerdem haben wir noch, von theoretischen Erwägungen ausgehend, die wichtige Frage untersucht, ob zwei Wasserschichten von je a cm Dicke, in einem kleinen Abstand hintereinander aufgestellt, dem Geschosse denselben Widerstand entgegensetzen wie eine Schicht von $2a$ cm. Zwölf Schüsse (mit 428,9 m/sec Eintrittsgeschwindigkeit) auf eine Wasserschicht von 15 cm ergaben die Austrittsgeschwindigkeit $378,3 \pm 7,0$ m/sec,

zwölf weitere auf 2 mal 7,5 cm lieferten $374,7 \pm 9,2$ m/sec (Gitterabstand immer 1 m). Ein deutlicher Unterschied ist darin nicht zu erkennen, also ist die Frage zu bejahen.

Aus unseren Versuchen hat sich für den Geschwindigkeits- und Energieverlust eines Geschosses in Wasser und damit auch für die auf das Medium übertragene Bewegungsenergie ein Gesetz ergeben, das in der Form mit dem von Kurlbaum aufgestellten übereinstimmt, in der Größe der Konstanten aber beträchtlich von demselben abweicht. Dieses Gesetz macht es unter anderem auch verständlich, weshalb die Explosionswirkungen erst bei größeren Geschwindigkeiten beobachtet werden.

Es wäre wünschenswert, wenn ähnliche Untersuchungen auch auf schwerere Geschosse mit größerer Geschwindigkeit ausgedehnt würden. Wenn man über mehrere Hilfskräfte verfügt, können bequem 3—4 Versuche in einer Stunde gemacht werden. Von diesen mißlingt ein großer Teil; doch auch da ließe sich Abhilfe schaffen, wenn man Rundkugeln benutzte, bei denen es keine Querschläger gibt.

Königsberg i. Pr., Physiologisches Institut.

(Eingegangen 30. August 1905.)

7. Zur Geometrie der Doppelbrechung; von Georg Wulff.

1. Die vorliegende Notiz ist den allbekannten Interferenzkurven gewidmet, welche man in den Kristallplatten im konvergenten polarisierten Lichte beobachtet. Es wird hier ein einfacher und zugleich genauer geometrischer Ausdruck für den Gangunterschied der beiden ebenen Lichtwellen gegeben, welche durch Zerlegung einer in die Kristallplatte unter beliebigem Winkel eintretenden ebenen Lichtwelle entstehen. Damit wird auch die genaue Definition der oben erwähnten Kurven gegeben und eine genaue Berechnung der Lichtstärke in jedem Punkte des Interferenzbildes ermöglicht, was seinerseits zu einer einfachen Methode führt, die Form derjenigen Flächen genau zu prüfen, welche die Verbreitung des Lichtes in den Kristallen bestimmen.

2. Es sei (Fig. 1) K der Querschnitt einer Kristallplatte mit der Einfallsebene einer ebenen Lichtwelle, deren Normale so mit der Plattennormale NN' den Einfallswinkel r_1 bildet. Diese Welle teilt sich beim Eintritt in die Platte in zwei andere, deren Normalen oa und ob gegen die Plattennormale unter den Brechungswinkeln r' und r'' geneigt sind. Wenn, wie es hier angenommen wird, die Platte mit zwei optisch verschiedenen isotropen Mitteln I und II sich berührt, so

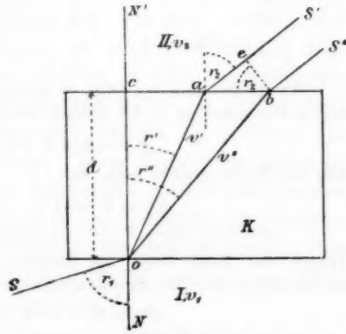


Fig. 1.

bilden die Normalen as' und bs'' der beiden aus der Platte heraustretenden Wellen mit der Plattennormale den Austrittswinkel r_2 , der von dem Winkel r_1 verschieden ist. Wenn wir

die Dicke der Platte d nennen und die Lichtgeschwindigkeiten in der Kristallplatte nach den Richtungen oa und ob gleich v' und v'' , im Mittel II gleich v_2 und in der Luft gleich v setzen, so haben wir bekanntlich für den Gangunterschied g der beiden Wellen die Formel¹⁾

$$g = d v (\cos r' / v' - \cos r'' / v''),$$

oder, wenn wir die Brechungsindizes $n' = v / v'$ und $n'' = v / v''$ einführen:

$$(I) \quad g = d (n' \cos r' - n'' \cos r'').$$

3. Die Formel (I) läßt sich sehr einfach geometrisch deuten. Ziehen wir (Fig. 2) in der Einfallsebene um O als Mittelpunkt:

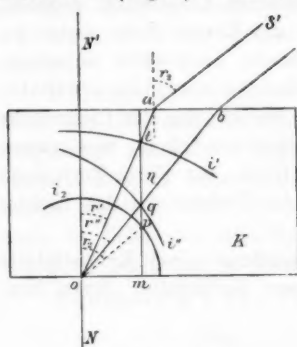


Fig. 2.

1. einen Kreis i_2 mit dem Halbmesser $n_2 = v / v_2$ und 2. die beiden Schnittkurven i' und i'' der Indexfläche der Kristallplatte mit der Einfallsebene. Dann besteht die bekannte Konstruktion der gebrochenen Wellennormalen oa und ob darin, daß wir 1. den Halbmesser op parallel den Wellennormalen as' bez. bs'' und 2. durch den Punkt p eine Gerade parallel der Platten-

1) Indem man be (Fig. 1) senkrecht zu as' zieht, bekommt man den Zeitunterschied z der beiden Wellen:

$$z = oa / v' + ae / v_2 - ob / v''.$$

Aus der Figur ersieht man, daß

$$oa = d / \cos r', \quad ob = d / \cos r'', \\ ae = ab \sin r_2 = (cb - ca) \sin r_2 = d (\tan r'' - \tan r') \sin r_2.$$

Tragen wir diese Werte der Strecken in den Ausdruck für z und berücksichtigen wir das Brechungsgesetz

$$\sin r_2 / v_2 = \sin r' / v' = \sin r'' / v'',$$

so bekommen wir nach den nötigen Umformungen:

$$z = d (\cos r' / v' - \cos r'' / v'').$$

Der Gangunterschied g ist die der Zeit z entsprechende Luftschicht; also wenn v die Lichtgeschwindigkeit in der Luft bedeutet, hat man $g = v z$.

normale NN' ziehen. Diese Gerade trifft die Schnittkurven i' und i'' der Indexfläche in den Punkten q und t , durch welche die beiden gebrochenen Normalen oa und ob gehen sollen.

Wenn wir die Strecke tq , welche wir η nennen werden, betrachten, so finden wir sie gleich

$$\eta = mt - mq = ot \cos r' - oq \cos r'' = n' \cos r' - n'' \cos r''.$$

Man hat also

$$(II) \quad \eta = g/d.$$

Für die zweite für uns wichtige Strecke om , die wir ρ nennen wollen, bekommen wir

$$(III) \quad \rho = n_2 \sin r_2.$$

Es sind also ρ die Abszisse und η die Differenz der dieser Abszisse entsprechenden Ordinaten derjenigen Schnittkurven, welche die Indexfläche mit der Einfallsebene der Lichtwelle in der Kristallplatte bildet.

4. Betrachten wir alle Querschnitte der Platte, welche durch ihre Normale NN' gehen und ziehen wir in allen diesen Querschnitten diejenigen Geraden mt , für welche die Strecke η die gleiche ist, so bildet der geometrische Ort der Punkte m auf der Plattenoberfläche eine Kurve, welche die Kurve gleichen Gangunterschiedes ist. Die Strecken $om = \rho$ werden die Radienvektoren dieser Kurve sein; sie sind proportional dem Sinus des Austrittswinkels der Wellen in dem betreffenden Querschnitte, und der Proportionalitätsfaktor ist gleich dem Brechungsindex desjenigen isotropen Mittels, in welches die Wellen aus der Platte austreten. Eine Kurve des gleichen Gangunterschiedes ist also eine Kurve des gleichen Abstandes der beiden Schalen der Indexfläche in der Richtung der Plattennormale. Sie ist einem sich zwischen den beiden Schalen der Indexfläche bildenden Newtonschen Ringe analog, nur wird der Abstand η nicht doppelt gerechnet.

Man kann η durch die Anzahl m der Wellenlängen in der Luft λ ausdrücken:

$$(IV) \quad \eta = m\lambda/d.$$

Die Größe η wird also mit der Einheit λ/d gemessen.

5. Es sind zwei Methoden möglich, die Kurven gleichen Gangunterschiedes zu beobachten.

a) Es wird der Austrittswinkel in der Luft direkt gemessen, welcher einer gegebenen Größe von η entspricht. Das läßt sich mit einem Goniometer in folgender Weise erzielen. Entfernen wir den Spalt am Kollimator und schieben wir in denselben einen Polarisator ein. Das Fernrohr, mit einem Analysator versehen, stellen wir dem Kollimator gegenüber. Die Platte wird an der Goniometerachse parallel derselben fixiert und mit derselben gedreht. Die beiden Wellen, in welche eine aus dem Kollimator auf die Platte einfallende Welle in der Platte zerlegt wird, treffen das Objektiv des Fernrohres und konvergieren in einem Punkt dessen Brennebene, wo sie interferieren. Wenn η einer geraden oder ungeraden Anzahl von $\lambda/2d$ entspricht, beobachtet man im Sehfeld eine dunkle oder eine helle Stelle, welche leicht durch das Drehen des Goniometerkreises samt der Platte auf das Fadenkreuz gebracht werden kann. Die Richtung der dieser Stelle entsprechenden Wellen wird auf dem Goniometerkreise abgelesen. Der Austrittswinkel in der Luft r wird gefunden, wenn man noch die Richtung der Plattennormale mit dem Gauss'schen Okulare bestimmt, oder, wenn die Platte symmetrisch ist, durch die Halbierung der Ablesungen, welche den beiden symmetrisch liegenden Interferenzstellen entsprechen.

b) Am Goniometer kann man im Gesichtsfelde nur kleine Bogen weniger Interferenzstreifen auf einmal übersehen. Am Polarisationsmikroskop erhält man in der Hauptbrennebene des Objektives, dank der großen Apertur desselben, das Bild der ganzen Schar von Kurven des gleichen Gangunterschiedes. Das Bild einer solchen Kurve ist dabei der Kurve selbst ähnlich. Wenn die optische Achse des Mikroskopes mit der Plattennormale zusammenfällt, so ist in der oberen Hauptbrennebene des Objektives der Zentralabstand ξ der Spur der Welle, welche aus dem zwischen der Kristallplatte und dem Objektiv sich befindenden Mittel von dem Brechungsindex n_2 auf das Objektiv unter dem Winkel r_2 einfällt, durch die von H. Abbe abgeleitete Formel gegeben:

$$\sin r_2 = \xi/fn_2,$$

wo f die Äquivalentbrennweite des Objectives ist. Da aber

$$\varrho = n_2 \sin r_2,$$

so ergibt sich, daß

$$(V) \quad \xi = f \varrho.$$

Diese Relation erlaubt, bei bekanntem f die Werte von ϱ aus der Messung von ξ mit einem Okularmikrometer zu erhalten. Man kann auch, wenn die Platte vorläufig am Goniometer beobachtet wurde und für sie die Werte von $\varrho (= \sin r)$ bekannt sind, nach der obigen Relation die Brennweite des Objectives aus der Messung von ξ bestimmen. Endlich kann man die Apertur des Objectives aus der maximalen sichtbaren Größe von ϱ erhalten.

6. Es wurde eine zur optischen Achse senkrechte Kalkspatplatte am Goniometer im gelben Natriumlichte untersucht.

Die Strecke η ist in diesem Falle gleich der Differenz der Ordinaten eines Kreises

$$y^2/\omega^2 + x^2/\omega^2 = 1$$

und einer Ellipse

$$y^2/\omega^2 + x^2/\varepsilon^2 = 1,$$

wo ω und ε der ordentliche und der außerordentliche Brechungsindizes des Kalkspats sind und $x = \sin r$ ist. Daraus folgt, daß

$$\eta = \sqrt{\omega^2 - \sin^2 r} - \frac{\omega}{\varepsilon} \sqrt{\varepsilon^2 - \sin^2 r}.$$

Die folgende Tabelle gibt die Resultate der goniometrischen Messungen der r für die schwarzen Ringe und zwar für jeden zehnten Ring.

Nr. des Ringes	Ablesungen am Goniometer		Summe	Differenz	r
10	203° 5'	156° 45'	359° 50'	46° 20'	23° 10'
20	213 8	146 44	359 52	66 24	33 12
30	221 12	138 38	359 50	82 34	41 17
40	228 27	131 19	359 46	97 8	48 34
50	235 29	124 19	359 48	111 10	55 35
60	242 39	117 5	359 44	125 34	62 47
70	250 45	108 53	359 38	141 52	70 56
80	263 28	95 30	358 58	167 58	83 59

Setzen wir $\omega = 1,65850$ und $\varepsilon = 1,48635$, so bekommen wir für η folgende Werte:

Nr. des Ringes	η	Differenz
10	0,01181	
20	0,02364	0,01183
30	0,03546	0,01182
40	0,04732	0,01186
50	0,05917	0,01185
60	0,07101	0,01184
70	0,08283	0,01182
80	0,09468	0,01185

Es wurden also die Interferenzstreifen bis zum 80^{ten} Ring beobachtet und der Austrittswinkel bis $83^{\circ} 59'$ gemessen. In diesen weiten Grenzen erwies sich der Zuwachs von η als vollständig konstant, womit die Richtigkeit der Formeln (II) und (III) vollkommen bewiesen wird.

Die Dicke der Platte, mit dem Mikrometer gemessen, ergab sich zu 0,495 mm. Aus der Formel (IV) läßt sich diese Dicke berechnen, wenn wir $m = 10$ setzen und die Größe der Wellenlänge für das Natriumlicht berücksichtigen

$$d = \frac{10 \times 0,000589 \text{ mm}}{0,01184} = 0,497 \text{ mm},$$

was mit der direkten Messung übereinstimmt.

7. Eine zur ersten Mittellinie der optischen Achsen senkrechte Aragonitplatte wurde am Goniometer untersucht.

Für diese Substanz wurden folgende Brechungsindizes angenommen:

$$\alpha = 1,53013, \quad \beta = 1,68157, \quad \gamma = 1,68589.$$

Die Platte wurde in drei Richtungen untersucht und zwar a) in der Ebene der optischen Achsen, b) senkrecht dazu und c) in der Richtung von 45° gegen jene Hauptschnitte.

a) In der Ebene der optischen Achsen. Messungen am Goniometer ergaben:

Nr. des Streifens	Ablesungen am Goniometerkreise		Summe	Differenz	r
0 (opt. Achse)	195° 30'	164° 45'	360° 15'	30° 45'	15° 22 $\frac{1}{2}$ '
10	203 43	156 32	360 15	47 11	23 35 $\frac{1}{2}$
20	209 55	150 20	360 15	59 35	29 47 $\frac{1}{2}$
30	215 12	145 2	360 14	70 10	35 5
40	219 59	140 16	360 15	79 43	39 51 $\frac{1}{2}$
50	224 27	135 49	360 16	88 38	44 19
60	228 42	131 33	360 15	97 9	48 34 $\frac{1}{2}$
70	232 54	127 22	360 16	105 32	52 46
80	237 5	123 10	360 15	113 55	56 57 $\frac{1}{2}$
90	241 25	118 54	360 19	122 32	61 16
100	245 59	114 17	360 16	131 42	65 51
110	251 7	109 10	360 17	141 57	70 58 $\frac{1}{2}$
120	257 34	102 45	360 19	154 49	77 24 $\frac{1}{2}$

Für η bekommt man folgende Größen:

Nr. des Streifens	η	Differenz
0 (opt. Achse)	0,00016	
10	0,00605	0,00589
20	0,01197	0,00592
30	0,01786	0,00589
40	0,02377	0,00589
50	0,02964	0,00587
60	0,03555	0,00589
70	0,04145	0,00590
80	0,04735	0,00590
90	0,05325	0,00590
100	0,05916	0,00591
110	0,06505	0,00589
120	0,07094	0,00589

Die Größe η wurde dabei durch die Formel berechnet:

$$\eta = \sqrt{\beta^2 - \sin^2 r} - \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 r},$$

d. h.

$$\eta = \sqrt{2,82768 - \sin^2 r} - 1,10179 \sqrt{2,34130 - \sin^2 r}.$$

Die Zahlen der obigen Tabelle mit der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, geben

$$\eta = 0,005899 m + 0,00016.$$

Das letzte Glied sollte eigentlich gleich Null sein, wenn die Brechungsindizes genau der Substanz der Platte entsprächen, was eigentlich nicht gewesen ist. Eine kleine Abweichung in der 5^{ten} Dezimalstelle des Brechungsindex kann diese Differenz vollständig erklären. Zum Beispiel, wenn wir β um 0,00005 vermehren, so bekommen wir für den 10^{ten} und 120^{ten} Streifen 0,00610 und 0,07100 statt 0,00605 und 0,07094. Die Differenz erleidet dabei kaum eine Veränderung. Man hat nämlich $0,07100 - 0,00610 = 0,06490$ und $0,07094 - 0,00605 = 0,06489$.

b) In der Richtung senkrecht zur Ebene der optischen Achse.

Hier wird η durch die Formel

$$\eta = \sqrt{\gamma^2 - \sin^2 r} - \frac{\beta}{\alpha} \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 r}$$

oder

$$\eta = \sqrt{2,84222 - \sin^2 r} - 1,09897 \sqrt{2,34130 - \sin^2 r}$$

gegeben.

Da η von den optischen Achsen, wo es gleich Null ist, gezählt wird, und da in der Ebene der optischen Achsen von einer optischen Achse nach der Mitte der Platte sieben Streifen sich beobachten ließen, so entsprach der dritte Streifen in der Richtung senkrecht zur Ebene der optischen Achsen der Zahl $m = 10$. Es wurde je zehnter schwarze Streifen von da an anvisiert. Die Ergebnisse der Messungen am Goniometer sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. des Streifens	Ablesungen am Goniometerkreise		Summe	Differenz	μ
10	189° 30'	170° 30'	360° 0'	19° 0'	9° 30'
20	200 9	159 50	359 59	40 19	20 9 $\frac{1}{2}$
30	207 4	152 55	359 59	54 9	27 4 $\frac{1}{2}$
40	212 43	147 16	359 59	65 27	32 43 $\frac{1}{2}$
50	217 42	142 18	360 0	75 24	37 42
60	222 18	137 44	360 2	84 34	42 17
70	226 38	133 23	360 1	93 15	46 37 $\frac{1}{2}$
80	230 53	129 11	360 4	101 42	50 51
90	235 4	125 0	360 4	110 4	55 2
100	239 19	120 48	360 1	118 31	59 15 $\frac{1}{2}$

Für die Strecke η erhalten wir folgende Werte:

Nr. des Streifens	η	Differenz
10	0,00604	0,00588
20	0,01192	0,00590
30	0,01782	0,00592
40	0,02374	0,00589
50	0,02963	0,00590
60	0,03553	0,00589
70	0,04142	0,00592
80	0,04734	0,00590
90	0,05324	0,00588
100	0,05912	

Mit der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, gibt diese Tabelle:

$$\eta = 0,005895 m + 0,00015.$$

Dieser Ausdruck stimmt sehr nahe mit demjenigen für die Achsenebene.

c) Wenn die Einfallsebene nicht mit einer Symmetrieebene zusammenfällt, so werden die Rechnungen etwas komplizierter. Man beziehe die Indexfläche auf die drei rechtwinkligen Koordinatenachsen, deren zwei X_1 und X_2 in der Ebene der Kristallplatte liegen mögen. Die Spur der Einfallsebene auf der Ebene der Kristallplatte möge mit den Koordinatenachsen X_1 und X_2 die Winkel α und $90^\circ - \alpha$ bilden. Der Sinus des Austrittswinkels ist die Strecke om (Fig. 2) dieser Spur und die beiden Koordinaten des Punktes m , nach den Achsen X_1 und X_2 genommen, sind $x_1 = \sin r \cos \alpha$ und $x_2 = \sin r \sin \alpha$. Zu diesen Koordinaten wird nun die dritte X_3 berechnet, welche, da die Indexfläche eine Fläche vierten Grades ist, vier Werte erhalten wird, deren zwei für die Lösung der Aufgabe maßgebend sind. Die Differenz derselben gibt die Strecke η .

Ich habe die Einfallsebene gleich geneigt zu den Symmetrieebenen der Aragonitplatte gewählt, und die Achsen X_1 und X_2 parallel der Ebene der optischen Achsen und

senkrecht darauf gezogen, so daß $\alpha = 45^\circ$ war. Es wurden am Goniometer in dieser Einfallsebene die drei Interferenzstreifen beobachtet, für welche $m = 20, 40$ und 60 war. Es wurde gefunden:

Nr. des Streifens	Ablesungen am Goniometerkreise		Summe	Differenz	r
20	203° 55'	156° 2'	359° 57'	47° 53'	23° 56 $\frac{1}{2}$ '
40	215 41	144 17	359 58	71 24	35 42
60	224 58	135 2	360 0	89 56	44 58

Zur Berechnung von η wurde die Gleichung der zu den Symmetrieachsen als Koordinatenachsen bezogenen Indexfläche benutzt:

$$(b^2 c^2 x_1^2 + c^2 a^2 x_2^2 + a^2 b^2 x_3^2)(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) - [(b^2 + c^2)x_1^2 + (c^2 + a^2)x_2^2 + (a^2 + b^2)x_3^2] + 1 = 0,$$

wo

$$a = 1/\alpha, \quad b = 1/\beta, \quad c = 1/\gamma$$

sind.

Die Berechnung hat folgendes geliefert:

Nr. des Streifens	η	Differenz
20	0,01165	
40	0,02327	0,01162
60	0,03503	0,01176

Die dem Streifenabstande entsprechende Größe von η ist

$$0,01165 : 20 = 0,000582$$

$$0,02327 : 40 = 0,000582$$

$$0,03503 : 60 = 0,000584$$

$$\text{Mittel: } 0,000583$$

statt 0,000589, welche Größe für die Symmetrieebenen gefunden wurde. Der Unterschied, der übrigens etwa 1 Proz. beträgt, hängt von der mangelhaften Orientierung der Platte ab, da ich eine Vorrichtung dazu hatte, welche eine Unsicherheit von etwa einem Grade verursachen konnte, was bei dem schiefen Verlaufe der Streifen im Gesichtsfelde, welcher in diesem Falle

stattfindet, jenen Fehler wohl hervorrufen konnte. Auch ist es schwierig, die schiefen Streifen genau auf das Fadenkreuz des Fernrohres einzustellen.

8. Da die oben erläuterte Konstruktion a priori als richtig anerkannt werden soll, so geben die obigen Messungen und Berechnungen eigentlich eine Art Prüfung der Form der Indexflächen in den ein- und zweiachsigen Kristallen. Diese Prüfung ist einfach und genau. Die Genauigkeit steigt bis in die fünfte Dezimalstelle der Brechungsindizes, und was die Einfachheit anbetrifft, so ist die Methode dem gewöhnlichen Praktikum für Studierende ganz zugänglich.

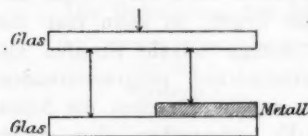
9. Wenn man die Interferenzstreifen in einer Kristallplatte am Goniometer in oben erläuterter Weise von der Plattennormale ab nach der Richtung der streifenden Inzidenz durchmustert, so wird man von einer Nebenerscheinung überrascht: die bei der Entfernung von der Plattennormale sich mehr und mehr zusammenrückenden Streifen gehen von einem gewissen Austrittswinkel ab mehr und mehr auseinander. Die Erscheinung läßt sich sehr leicht geometrisch erklären. Wenn die Streifen sehr dicht nebeneinander liegen, so kann man die entsprechenden Strecken η für wenige Anzahl Streifen als äquidistant ansehen, was den arithmetisch progressierenden Strecken om entsprechen würde, welche Strecken die Sinus der Austrittswinkel darstellen. Es entsprechen aber gegen 90° den gleichen Zuwächsen von Sinus die rasch zunehmenden Zuwächse von Winkeln, was die Überwiegung dieser, sozusagen Dispersion der Austrittswinkel der Streifen über die durch wachsende Doppelbrechung verursachte Verdichtung der letzteren hervorruft.

(Eingegangen 18. September 1905.)

8. Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten; von W. Betz.¹⁾

Es war bisher keine Methode ausgearbeitet, um die Dicke, Brechungs- und Absorptionskoeffizienten durchsichtiger Metallschichten in so einfacher Weise gleichzeitig zu ermitteln, daß eine Bestimmung dieser drei Größen im Laufe einer Untersuchung möglich war: man hätte diese Größen einzeln durch besondere, schwierige und unsichere Methoden ermitteln müssen.

Die *Dicke* konnte bestimmt werden, entweder durch Wägung der Schicht oder durch Interferenzmessung. Man verwandelt die Schicht in Jod oder Schwefelverbindungen und legt eine Glasplatte darauf. In der aus der Figur ersichtlichen Weise



entstehen dann bei geeigneter Beleuchtung zwei Systeme von Interferenzstreifen, die gegeneinander verschoben sind, wobei die Verschiebung der Dicke der Schicht entspricht.²⁾ Man

muß die Metallschicht in einen durchsichtigen Körper verwandeln, da das Metall dem reflektierten Licht von der Schichtdicke abhängige Phasenänderungen erteilt. Diese Phasenänderung läßt sich nun eliminieren, wenn man über Schicht und freier Glasfläche eine zweite Metallschicht so erzeugt, daß die Stufenhöhe dieser Schicht der Dicke der ersten Schicht gleich bleibt. Die zweite Schicht muß nun so dick sein, daß sie überall dem Lichte gleiche Phasenänderungen bei der Reflexion erteilt. Wenn man noch die obere Glasplatte mit einer geeigneten Versilberung versieht, kann man Interferenzstreifen von außerordentlicher Schärfe erhalten. So hätte man eine vorzügliche Methode zur Dickenmessung, wenn man eben

1) Auszug aus der Leipziger Dissert.; Leipzig, Oskar Leiner 1905.

2) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629, 1887.

immer sicher sein könnte, daß die zweite Schicht die verlangte Eigenschaft besitzt.

Man kann zwar eine Formel aufstellen, die gleiche Phasenänderungen auf beiden Stufen nicht voraussetzt, jedoch Gleichheit der Phasenänderung für die benachbarten Streifen entsprechenden Farben. Die Dicke wäre gegeben durch

$$2d = \frac{\lambda_1 \lambda'_1}{\lambda'_1 - \lambda_1} - \frac{\lambda_2 \lambda'_2}{\lambda'_2 - \lambda_2},$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden Streifensysteme, die Striche auf die Streifen nächst höherer Ordnung beziehen. Die Formel ist äußerst ungünstig; sie erlaubt eine Genauigkeit von $\pm 50 \mu\mu$, wenn die Wellenlängen auf $0,02 \mu\mu$ genau bestimmt sind und die Interferenzstreifen einen Abstand haben, der einer Differenz der Wellenlänge von $15 \mu\mu$ entspricht.

Brechungssexponenten wurden von Quincke¹⁾ mit dem Interferometer, von Kundt mit Hilfe durchsichtiger Metallprismen bestimmt.

Absorptionskoeffizienten sind von Wernicke²⁾, Rathenau³⁾, W. Wien⁴⁾, und Hagen und Rubens⁵⁾ bestimmt worden. Wernicke verglich photometrisch mit einem Vierordtschen Doppelspalt das Verhältniß der Durchlässigkeit zweier auf derselben Platte erzeugten Silberschichten von verschiedener Dicke. Die Schichten waren auf chemischem Wege erhalten. Unter der Annahme, daß beide Schichten gleich viel Licht reflektieren, kann man setzen

$$v = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} n k \cdot d},$$

wo v das Intensitätsverhältniß, $n k$ den Absorptionskoeffizienten, d die Dickendifferenz der beiden Schichten bedeuten. Die Dicke wurde durch Interferenzmessung an der jodierten Schicht bestimmt. Der Wert von $n k$ stimmt mit aus Elliptizitätsbeobachtungen an massiven Metallen berechneten Werten überein.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 119. p. 379; 120. p. 602. 1863; 142. p. 177. 1871.

2) W. Wernicke, Pogg. Ergb. 8. p. 65. 1878.

3) W. Rathenau, Diss. Berlin 1889.

4) W. Wien, Wied. Ann. 35. p. 48. 1888.

5) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 432. 1902.

W. Wien hat bolometrisch die Absorption einzelner Silber-, Gold- und Platinschichten bestimmt. Die Dicke wurde durch Wägung ermittelt und die reflektierte Strahlung besonders gemessen. Als Strahlungsquelle diente die leuchtende oder nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners. Vergleichen mit Resultaten anderer Beobachter sind also nicht möglich.

Rathenau hat die Methode von Wernicke auf Gold, Silber, Kupfer, Platin, Eisen und Nickel angewandt. Die Stufendicke seiner Spiegel bestimmte er durch direkte Interferenzmessung an den *metallischen* Schichten. Zwischen den Rathenauschen Zahlen und den Werten von Wernicke und den Werten, die aus der Elliptizität des von massiven Metallen reflektierten Lichtes erhalten werden, bestehen bedeutende Unterschiede, die vielleicht daher rühren, daß die verglichenen Metallstufen nicht gleichwertig waren.

Hagen und Rubens haben über die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten gearbeitet. Sie verglichen bolometrisch die Intensität der Strahlung einer Bogenlampe, wenn die zu untersuchende Schicht in den Strahlengang eingeschaltet war, mit der Intensität der Strahlung, wenn die Schicht daraus entfernt war. Werte für die Absorptionskoeffizienten konnten sie dann folgendermaßen erhalten. Wenn die Schicht so dick ist, daß der maximale Wert des reflektierten Lichtes schon erreicht ist, dann setzen sie¹⁾

$$\log p = -a d + \log(1 - R),$$

wo p das gemessene Intensitätsverhältnis bedeutet und a so definiert ist, daß

$$a = \frac{1}{d} \log_{10} p (1 - R).$$

$\log p$ ist also eine lineare Funktion der Dicke. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $\log p$ als Funktion der Dicke auf, so müssen sämtliche Punkte auf einer Geraden liegen, falls die Dicken groß genug waren. Die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die Achse

1) Der Ansatz ist nicht einwandfrei. Vgl. G. T. Walker, Ann. d. Phys. 10. p. 189. 1903.

der d ist dann gleich der gesuchten Absorptionskonstanten a . Die Dicken waren durch Wägung bestimmt worden. Untersucht wurden Gold, Silber, Platin. Werte der Brechungsexponenten konnten Hagen und Rubens durch Vergleichung mit früher von ihnen an massiven Metallen angestellten Messungen der Intensität des reflektierten Lichtes erhalten.

Die Konstanten zeigen gute Übereinstimmung mit den von Drude aus Elliptizitätsbeobachtungen abgeleiteten Werten.

Bei diesen Methoden ist nun immer vorausgesetzt, daß die Metallschicht so dick ist, daß das von der hinteren Metallfläche reflektierte Licht die Erscheinungen nicht merklich beeinflusst, d. h. die Schicht soll so dick sein, daß sie in doppelter Dicke undurchsichtig wäre. Für Gold und Silber trifft das nach Hagen und Rubens erst für eine Dicke von 50μ , bei Platin schon bei 20μ zu.

Dünne Metallschichten zeigen nun je nach der Art der Herstellung so mannigfaltige Eigenschaften, daß es erwünscht ist, eine *allgemeine* und relativ einfache Methode auszuarbeiten, die die Dicken und optischen Konstanten auch dann zu bestimmen gestattet, wenn die oben verlangte, an sich sehr beträchtliche, untere Grenze der Dicke nicht erreicht ist.

Hr. Prof. Wiener stellte mir nun die Aufgabe, diese Größen aus der elliptischen Polarisation des durchgegangenen Lichtes und aus Intensitätsbeobachtungen zu berechnen.

Der einzuschlagende Weg war durch die theoretischen Arbeiten von Voigt¹⁾ und Drude²⁾ gegeben. Direkt anwendbare Formeln sind jedoch von diesen Autoren nicht aufgestellt worden. Drude entwickelte zwar Formeln, die sogar den Einfluß von Oberflächenschichten zu eliminieren gestatten. Indessen verlangen sie große Absorptionskoeffizienten und große Dicke der Metallschicht und eine mir unerreichbare Genauigkeit in der Messung der elliptischen Polarisation des durchgegangenen Lichtes.

1. Theoretischer Teil.

Aus der elektromagnetischen Theorie ergibt sich für die elliptische Polarisation des bei schiefem Einfall durch eine

1) W. Voigt, Wied. Ann. 25. p. 25. 1885.

2) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 126. 1891.

planparallele, absorbierende Platte hindurchgegangenen Lichtes folgender Ausdruck ¹⁾

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho e^{i d} &= \frac{N^2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + n_1 n_2 \cos^2 \varphi'}{N^2 \cos^2 \varphi' + n_1 n_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2} \frac{1 + e^{-2 i q}}{1 - e^{-2 i q}} \\ &+ \frac{N \cos \varphi' (n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1)}{1 + e^{-2 i q}} \\ &+ \frac{N \cos \varphi' (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2)}{1 - e^{-2 i q}} \end{aligned} \right.$$

Hierin bedeuten:

ϱ = Amplitudenverhältnis,

d = Phasendifferenz,

$$e^{-i q} = e^{-\frac{2 \pi d}{\lambda} i \cdot N / \cos \varphi'},$$

$$e^{-i p} = e^{-\frac{2 \pi d}{\lambda} i \cdot n_2 / \cos \varphi_2},$$

d = Schichtdicke,

φ_1 = Einfallswinkel,

$N = n(1 - i k)$,

$$\cos \varphi' = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi_1}{N^2}} = \text{Brechungswinkel im Metall,}$$

$$\cos \varphi_2 = \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \varphi_1} = \text{Brechungswinkel in der Glasplatte, auf der das Metall niedergeschlagen ist.}$$

Diese Gleichung ist nur zur Berechnung der Dicke brauchbar, wenn man n und $n k$ kennt. Umgeschrieben lautet sie

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1 + e^{-2 i q}}{1 - e^{-2 i q}} &= \frac{\varrho e^{i d} [N^2 \cos^2 \varphi' + n_1 n_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2]}{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{i d}] - N^2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - n_1 n_2 \cos^2 \varphi'} \\ &\frac{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{i d}]}{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{i d}]} \end{aligned} \right.$$

Die rechte Seite wird mit komplexen Zahlen ausgerechnet für Wertepaare von n und $n k$, die in später zu erläuternder Weise ausgewählt werden. Hierbei ist nun noch folgendes zu beachten: Die Dicke d der Metallschicht ist eine reelle Größe und als solche in den Grundgleichungen angesetzt. Dies gilt aber nicht mehr, sobald bei gegebener elliptischer Polarisation willkürliche optische Konstanten angenommen werden. Denn Gleichung (2) läßt sich schreiben:

$$e^d \cdot e^{n(1 - i k) \cos \varphi'} = f\{n(1 - i k), \varrho e^{i d}, \varphi\}.$$

1) Eine Ableitung findet man in der Dissertation.

Im allgemeinen läßt sich nun eine komplexe Zahl durch Multiplikation mit einer reellen Zahl nicht in eine beliebige andere komplexe Zahl verwandeln. d ist hier also komplex anzusetzen. Der reelle und imaginäre Teil von d ist aus Gleichung (2) leicht zu bestimmen.

$\rho e^{i\delta}$ stellt noch nicht die beobachtete elliptische Polarisation dar; durch den Austritt aus dem Glas in Luft wird das Amplitudenverhältnis verändert. Wie sofort aus den Fresnel'schen Gleichungen folgt, ist das beobachtete Amplitudenverhältnis noch mit $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ zu dividieren, um das in der Formel vorkommende $\rho e^{i\delta}$ zu erhalten.

Der entsprechende Ausdruck für das reflektierte Licht ist viel komplizierter, indem sowohl e^{-2iq} als e^{-4iq} darin vorkommen. Kombinationen mit den Ausdrücken für Amplitudenverhältnis und Phasendifferenz oder für Intensität des durchgegangenen Lichtes erlauben keine Eliminationen. Ich setze deshalb die Ausdrücke für das reflektierte Licht nicht hierher.

Wenn man Gleichung (2) auf Beobachtungen bei benachbarten Einfallswinkeln anwendet, wäre es möglich, das exponentielle Glied zu eliminieren. Für Einfallswinkel von 60° und 65° wird nämlich bereits für $nk = 2$ und kleine n

$$\frac{1 + e^{-2iq_{60}}}{1 - e^{-2iq_{60}}} \cdot N \cos \varphi'_{60} = \frac{1 + e^{-2iq_{65}}}{1 - e^{-2iq_{65}}} \cdot N \cos \varphi'_{65}$$

mit einer Ungenauigkeit von weniger als 1 Proz. Führt man die Elimination aus, so kommt man auf eine verhältnismäßig einfache, in N quadratische, komplexe Gleichung, aus der man n und nk im allgemeinen eindeutig bestimmen kann. Durch Einsetzen der Werte von n und nk in Gleichung (2) läßt sich die Dicke berechnen. Eine Kontrolle ergibt sich, indem man die Dicke durch dieselben Werte aus Absorptionsbeobachtungen mit Hilfe der weiter unten anzugebenden Gleichung (4) berechnet. Die Beobachtungen der Elliptizität sind jedoch so ungenau, daß weder die bei mehreren verschiedenen Einfallswinkeln erhaltenen Werte von n und nk noch die aus Elliptizität und Absorption bestimmten Dicken übereinstimmen. Wegen anfangs guter Resultate habe ich zahlreiche Versuche in dieser Richtung unternommen.

Zur Bestimmung der drei Unbekannten müssen also noch Gleichungen aus Intensitätsbeobachtungen gewonnen werden.

Für senkrechte Inzidenz hat man

$$4 \frac{E}{D} e^{+i p'} \cdot n_1 N = (n_1 + N)(n_2 + N) e^{+i q'} + (n_1 - N)(n_2 - N) e^{-i q'},$$

worin bedeuten

$$\frac{E}{D} = \text{Verhältnis der einfallenden zur durchgehenden Amplitude,}$$

$$p' = \frac{2\pi d}{\lambda} n_2,$$

$$q' = i \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot n(1 - ik) = +(\gamma + \nu i)d.$$

Es sei

$$(3) \quad \begin{cases} (n_1 + N)(n_2 + N) = n_1 n_2 + N(n_1 + n_2) + N^2 = \alpha + \beta i, \\ (n_1 - N)(N - n_2) = -n_1 n_2 + N(n_1 + n_2) - N^2 = \alpha' + \beta' i. \end{cases}$$

Man hat also

$$4 n_1 N \cdot \frac{E}{D_2} e^{+i p'} = (\alpha + \beta i) e^{(\gamma + \nu i)d} + (\alpha' + \beta' i) e^{-(\gamma + \nu i)d}.$$

Durch Multiplikation mit der komplex konjugierten Gleichung erhält man, wenn D' die konjugierte Amplitude bezeichnet

$$16 n_1^2 (n^2 + n^2 k^2) \cdot \frac{E^2}{D D'} = (\alpha^2 + \beta^2) e^{+2d\gamma} + (\alpha'^2 + \beta'^2) e^{-2d\gamma} + 2(\alpha\beta' - \alpha'\beta) \sin 2d\nu + 2(\alpha\alpha' + \beta\beta') \cos 2d\nu.$$

Das Glied mit $e^{-2d\gamma}$ ist relativ sehr klein und mit in fast allen Fällen genügender Annäherung kann man setzen

$$(4) \quad \begin{cases} e^{2d\gamma} = \frac{16 n_1^2 (n^2 + n^2 k^2) \frac{E^2}{D D'}}{\alpha^2 + \beta^2} \\ - \frac{2[(\alpha\alpha' + \beta\beta') \cos 2d\nu + (\alpha\beta' - \alpha'\beta) \sin 2d\nu]}{\alpha^2 + \beta^2}. \end{cases}$$

Das erste Glied der rechten Seite von (4) ist mindestens fünfmal so groß als das zweite. Um bei vorgelegtem n und nk die Dicke d zu berechnen, kann man daher so verfahren, daß man das zweite Glied zuerst wegläßt und die Rechnung wiederholt, indem man das Korrektionsglied mit dem wahrscheinlichen Wert von d ansetzt.

Die Korrektion ist positiv bei $n < 1$, negativ bei $n > 1$ und übersteigt bei extremen Werten ($n = 0,1$, $n = 2,5$) nicht

5μ , wenn die wirkliche Dicke in der Gegend von 10μ liegt. Bei 20μ Dicke beträgt die Korrektion 3μ ; bei 40μ ist sie zu vernachlässigen. Einmalige Wiederholung der Rechnung genügt in der Regel.

Es ist zu beachten, daß $E^2/D D'$ noch nicht das Verhältnis der Intensitäten darstellt, wenn das erste Medium vom letzten verschieden ist. Wenn J_1 und J_2 die Intensitäten, A_1 und A_2 die Amplituden im ersten und letzten Medium bedeuten, dann gilt der Satz:

$$(5) \quad \frac{J_1}{J_2} = \frac{A_1^2}{A_2^2} \cdot \frac{n_1}{n_2}.$$

In Formel (4) ist deshalb mit

$$\frac{E^2}{D D'} = \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

zu rechnen.

Zu einer dritten Gleichung wurde ich durch folgende Betrachtung geführt. Bei Schichten, die so dick sind, daß die vielfachen inneren Reflexionen ohne wesentlichen Einfluß sind, setzt sich für das durchgegangene Licht der gesamte Verlust aus folgenden Faktoren zusammen: 1. aus dem Reflexionsverlust an der vorderen Grenze, 2. aus der Absorption in der Schicht, 3. aus der Reflexion an der hinteren Grenze. Bei wachsender Dicke wird nun die Reflexion an der hinteren Grenze immer den gleichen prozentualen Verlust für das durchgehende Licht erzeugen. Ändert man nun das Medium, in das der Strahl austritt, so hat man in dem beträchtlichen Verlust für alle nicht zu kleinen Dicken ein ausgezeichnetes Mittel in der entsprechenden Gleichung in der Hand, *um eine Beziehung zwischen n und nk festzulegen*. Wenn das Metall sich einmal zwischen Glas und Luft, dann zwischen Glas und Benzol befindet, dann ergibt sich eine einfache Beziehung, wenn es erlaubt ist, die Korrektionsglieder in (4) wegzulassen. $e^{2\alpha r}$ ist in beiden Fällen gleich; ebenso $16n_1^2(n^2 + n^2k^2)$, es folgt also

$$(6) \quad \frac{\frac{E^2}{(D D')_{\text{Luft}}}}{\frac{E^2}{(D D')_{\text{Benzol}}}} = \frac{(\alpha^2 + \beta^2)_{\text{Luft}}}{(\alpha^2 + \beta^2)_{\text{Benzol}}},$$

wobei nach (3)

$$\alpha^2 + \beta^2 = [n_1 n_2 + n(n_1 + n_2) + n^2 - n^2 k^2]^2 \\ + [n k (n_1 + n_2) + 2 n^2 k]^2.$$

Am besten läßt man die Gleichung auf dieser Form stehen, ohne erst $n k$ explizit durch n auszudrücken, da man in keine der früheren Gleichungen einsetzt.

Im allgemeinen ist es statthaft¹⁾, in Formel (6) die Korrektionsglieder aus (4) wegzulassen.

Die hieraus entspringende mögliche Ungenauigkeit in $n k$ steigt nur bei kleinen Dicken bis 0,5 — je nach dem Wert von n , positiv oder negativ —, was die Möglichkeit der schließlich auszuführenden Rechnung kaum einmal in Frage stellt.

Die Lösung des Problems in geschlossener Form ist nicht zu erreichen. Am besten schlägt man folgenden Weg ein: Nach Gleichung (6) legt man die Beziehung zwischen n und $n k$ fest. Dann berechnet man aus Gleichung (2) die komplexen Dicken für Wertepaare von n und $n k$, die dieser Beziehung entsprechen. Diejenige Dicke, deren imaginärer Teil Null ist, muß dann die gesuchte Dicke darstellen und die gesuchten optischen Konstanten anzeigen, da im allgemeinen zu einem festen Wert von $n k$ nur ein Wert von n gehört, für den der imaginäre Teil der Dicke Null wird. Den gleichen Wert der Dicke muß man noch erhalten, wenn man aus Intensitätsbeobachtungen nach Gleichung (4) die Dicke berechnet.

II. Experimenteller Teil.

Die *Metallschichten* wurden in der üblichen Weise durch Kathodenzerstäubung erhalten.

Die Messung der *elliptischen Polarisation* wurde mit dem bei Drude, Optik p. 238 abgebildeten Spektrometer ausgeführt. Verwendet wurde ein Streifenkompensator, nach Angaben von Chroustchhoff von R. Fuess in Berlin gebaut, da die Helligkeit für einen Kompensator mit homogenem Gesichtsfeld zu gering war.

Ich überzeugte mich durch mehrmals wiederholte, jedesmal mit erneuter Justierung des ganzen Apparates begonnene

1) Vgl. Diss. p. 16.

Beobachtungsreihen am gleichen Objekte, das einmal in der Richtung Luft-Metall-Glas, sodann umgekehrt vom Licht durchlaufen wurde, daß die Bestimmung von

$$\rho e^{i\delta} = \rho (\cos \delta + i \sin \delta)$$

mit Sicherheit auf die zweite Dezimale des reellen und imaginären Teiles genau erhalten werden konnte, eine Genauigkeit, die für die schließlich angestellte Rechnung vollauf genügte. Alle Beobachtungen wurden für rotes, grünes und blaues Licht angestellt. Durch farbige Gläser wurde ausreichend monochromatisches Licht erzeugt, die so ausgesonderten Wellenlängen betragen:

blau	460—500	max. 480 $\mu\mu$
grün	520—540	„ 530
rot	630—700	„ 680

Eine noch engere Begrenzung der Bereiche dieser Farben hatte keine veränderte Einstellung des Kompensators und Analysatornicols zur Folge. Spektrale Zerlegung des einfallenden Lichtes ist unvorteilhafter.

Das Polarisatornicol wurde folgendermaßen ausgewertet. Ein Metallspiegel wurde senkrecht zur Achse des Kollimatorrohres aufgestellt, dann auf dem Tischchen bis zur möglichst schiefen Inzidenz gedreht und bei abgenommenem Kompensator Polarisator und Analysator auf völlige Dunkelheit eingestellt. Hierdurch läßt sich die Polarisationssebene bequem und scharf bestimmen.

Das *Verhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht* wurde gemessen durch den Vierordtschen Doppelspalt in Verbindung mit einem Gitterspektrometer.

Als zweite Medien für den *Vergleich der durchgelassenen Intensitäten* wurden Luft und Benzol gewählt. Da Benzol den gleichen Brechungsexponenten wie das benutzte Glas hat, werden Umrechnungen und Komplikationen durch Interferenzen in der Flüssigkeitsschicht vermieden. Es benetzt das Metall sehr gut und läßt sich so vollständig entfernen, daß die elliptische Polarisierung vor und nach der Benutzung nicht merklich verschieden war.

Mit Hilfe einer Glasplatte wurde die Metallschicht teilweise mit Benzol bedeckt und dann das Intensitätsverhältnis

der Strahlen beobachtet, die aus der freien und benzolbedeckten Metallschicht austraten.

Die Einzelheiten der Messungen und die Korrekturen, die durch Übergang der Strahlen in andere Medien nötig werden, sind in der Dissertation ausführlich beschrieben.

Anwendung der Theorie auf Silber und Kupfer.

Die Prüfung der Theorie wurde an Silber und Kupfer vorgenommen, weil hier eine unabhängige Bestimmung der Dicke durch Überführung der Schichten in die Jodverbindungen und Interferenzmessung nach Wiener möglich war.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die an drei Silber-¹⁾ und zwei Kupferspiegeln gewonnen wurden.

		Phasen- differenz	Amplituden- verhältnis	$\frac{E_2}{D D'}$	$\frac{(D D')_{\text{Benzol}}}{(D D')_{\text{Luft}}}$	n	$n k$	Dicke ²⁾ aus Elliptizität	Dicke aus Absorption	Mittlere Dicke	Dicke aus den Jodverbindg.
Silber I	Rot	35° 25'	0,435	4,16	0,930	0,24	4,15	27,5	29,9	27,1	29,3
	Grün	26 35	0,479	2,82	0,903	0,14	3,30	27,8	27,5		
	Blau	39 45	0,583	1,65	0,839	0,30	2,52	27,0	29,2		
Silber II	Rot	28 45	0,387	28,7	0,933	0,28	4,40	49,0	47,5	47,8	43,4
	Grün	39 25	0,464	16,6	0,894	0,15	3,25	44,6	47,8		
	Blau	45 0	0,554	9,88	0,857	0,26	2,75	47,0	46,0		
Silber III ³⁾	Rot	24 40	0,498	1,73	0,806	1,50	2,75	16,0	16,4	15,0	13,5
	Grün	19 40	0,470	2,21	0,905	0,85	4,15	15,5	13,8		
	Blau	27 10	0,609	1,91	0,902	0,68	3,88	14,9	13,3		
Kupfer IV	Rot	28 40	0,477	2,93	0,903	0,62	3,86	22,7	23,1	20,2	19,2
	Grün	23 20	0,558	2,10	0,826	0,78	2,64	18,3	20,5		
	Blau	26 35	0,566	2,23	0,817	0,94	2,50	17,5	18,9		
Kupfer V	Rot	30 10	0,495	14,3	0,904	0,77	4,00	36,0	39,4	37,9	36,5
	Grün	26 35	0,625	5,08	0,828	1,12	2,70	39,7	38,8		
	Blau	28 50	0,679	5,71	0,859	1,32	2,47	37,3	36,5		

1) Sehr dünne Silberspiegel sind manchmal rot durchsichtig. Dies scheint auf einer Oxydbildung oder sonstigen Verunreinigung zu beruhen. Vgl. unten Silber III.

2) In Milliontel Millimetern.

3) Silber III war in Durchsicht rotblau.

Zum Vergleich stelle ich noch die Werte zusammen, die von anderen Beobachtern erhalten wurden.

	n			nk		
	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
Kupfer ¹⁾	0,62 ²⁾		1,1	2,6 ³⁾	2,3	2,2
Silber ¹⁾	0,18	0,17	0,17	3,6 ³⁾	3,2	2,9
Silber ²⁾		0,2 ³⁾		4,8	3,5	3,0
Silber ⁴⁾				3,6	2,9	2,7
Silber ⁵⁾		0,18		3,7 ³⁾		

Die nötigen Rechnungen wurden folgendermaßen ausgeführt: In einem Intervall von 0,2 für die Brechungs-exponenten, von 0,3 für die Absorptionskoeffizienten waren die in der Gleichung (2) vorkommenden Koeffizienten für den Einfallswinkel $\varphi = 65^\circ$ ausgerechnet und in Tabellen zusammengestellt worden. Zunächst wird nun die Beziehung zwischen n und nk nach Gleichung (6) berechnet und als Kurve mit n und nk als Koordinaten gezeichnet. Dann werden die komplexen Dicken nach Gleichung (2) in dem von dieser Kurve getroffenen Gebiet berechnet. Zwei oder drei Proben genügen, um für einen festen Wert von nk denjenigen Wert von n durch Interpolation zu finden, für den der imaginäre Teil der Dicke verschwinden würde. Wiederholt man das für drei Werte von nk , dann kann man die Kurve der Konstanten der rein reellen Dicken konstruieren. Der Schnittpunkt beider Kurven gibt die Konstanten an, die das Problem befriedigen.

1) Nach Messungen von R. S. Minor an massiven Metallen (Ann. 10. p. 613. 1903).

2) Für Natriumlicht.

3) Nach Messungen von E. Hagen u. H. Rubens an chemisch erzeugten Spiegeln (Ann. d. Phys. 8. p. 452. 1902).

4) Nach Messungen von A. Wernicke an chemisch erhaltenen Spiegeln (Pogg. Ergbd. 8. p. 65 1878).

5) Nach P. Drude, vgl. z. B. Lehrb. d. Optik p. 338. E. Hagen u. H. Rubens geben an, daß für Silber, das durch Kathodenzerstäubung erhalten war, die Werte von nk nicht so stark anstiegen. R. S. Minor erinnert an die Tatsache, daß Kupfer, aus saurem oder neutralem Bade niedergeschlagen, etwas verschiedene Farben zeigt.

Die im Schnittpunkt geltende Dicke läßt sich dann sofort aus den oben gewonnenen rein reellen Dicken interpolieren. Als Probe berechnet man dann noch die Dicke aus den Intensitätsbeobachtungen nach Gleichung (4) mit den Konstanten des Schnittpunktes. Diese Probe ist unbedingt nötig, denn es kommt häufig vor, daß sich die Resultate dieser beiden Rechnungen auf keine Weise vereinigen lassen. Es kann das seinen Grund in Oberflächenschichten haben oder wahrscheinlicher in Inhomogenitäten der Schichten irgendwelcher Art.¹⁾

Platin.

Bei Platin konnte ich nicht zu widerspruchsfreien Resultaten gelangen. Reine Spiegel herzustellen war bei Platin unter allen untersuchten Metallen am schwierigsten. Ferner veränderten sich meine Platinspiegel weitaus am schnellsten an der Luft. Nach einem Tage schon wurden sie beim Anhauchen plötzlich matt. Wenn man eine Schablone aus schwarzem Papier darauf legte und das ganze im Dunkeln einen Tag lang liegen ließ, dann war beim Abheben der Schablone keine Veränderung zu entdecken. Hauchte man nun darauf, dann erschien die aus dem Papier ausgeschnittene Figur ganz plötzlich. Durch vorsichtiges Polieren mit blankem Stahl war die Figur nicht wegzubringen; nach einem weiteren Tage unbedeckten Liegens wurde beim Anhauchen der ganze Spiegel matt und die Figur verschwand fast ganz. Die Benzolluftbeobachtung gab ganz kleine Absorptionskoeffizienten $n_k = 1$ bis 1,5. Mit diesen Werten war die aus der Elliptizität berechnete Dicke mit der aus der Absorption berechneten nicht in Übereinstimmung zu bringen.²⁾

Gold.

Bei Gold ist es schwierig, grün durchsichtige Schichten zu erhalten. Bei sehr großem Elektrodenabstand bekommt

1) Vgl. F. Kaempff, Ann. d. Phys. 16. p. 308. 1905. Nach den Beobachtungen von Kaempff besteht die Möglichkeit, daß in den Spiegeln, die durch Zerstäubung von plattenförmigen Kathoden gewonnen werden, Doppelbrechung senkrecht und parallel zur Spiegelschicht auftritt. Indessen wäre der Effekt dieser Doppelbrechung wahrscheinlich zu klein, um die sehr großen Abweichungen zu erklären.

2) Infolge des Umzuges des hiesigen Instituts in das neue Gebäude fand ich nicht die Zeit, viele Versuche hierüber anzustellen.

man regelmäßig bläuliche Schichten, und bei ganz kleinem Abstand und großer Stromdichte tiefblaue Schichten. Erhitzte man diese auf ungefähr 200°, dann wurden sie plötzlich grün und viel durchsichtiger.¹⁾

Es bestand die Möglichkeit, daß das blaue Gold ein Amalgam war. Es wurde deshalb die blaue Modifikation auf Platten aus geschmolzenem Quarz erzeugt und vor und nach dem Erhitzen gewogen. Es zeigte sich nun beim schwachen Erhitzen ein Gewichtsverlust von ca. 8 Proz.²⁾

Das Gold wurde in Wasserstoff zerstäubt:

0,00470 g	verlieren	0,00038 g	= 8,1 Proz.
0,00400 g	"	0,00028 g	= 7,0 "
0,00415 g	"	0,00035 g	= 8,4 "
0,00148 g	"	0,00014 g	= 9,5 "
0,00166 g	"	0,00010 g	= 6,0 "
<hr/>			
7,8 Proz.			

Grünes Gold dagegen ergab keinen Gewichtsverlust beim Erhitzen.

0,00522 g	geglüht	0,00521 g	— 0,00001
0,00326 g	"	0,00327 g	+ 0,00001
0,00376 g	"	0,00377 g	+ 0,00001

Die Wägungen wurden mit einer Wage von Bunge ausgeführt, die 0,01 mg sicher zu bestimmen erlaubte.

Wurde die Platte nun noch einmal bis zum Glühen erhitzt, dann war eine weitere Gewichtsabnahme nicht zu konstatieren. Der Versuch wurde wiederholt, indem die Quecksilberpumpe durch eine Ölpumpe ersetzt wurde. Der Gewichtsverlust blieb bestehen, es konnte also kein Amalgam sein. Um auch Öl- oder Fettdampf auszuschließen, wurde ein kleines Entladungsrohr mit einem Stück Golddraht als Kathode angefertigt; es war wiederholt mit Äther ausgespült und stark erhitzt worden. Durch eine Kapillare und einen Gummischlauch war es mit der Ölluftpumpe verbunden. Nach schnellem Auspumpen wurde abgeschmolzen. Auch jetzt wurde die tief-

1) In der Dissertation sind Absorptionskurven des grünen und blauen Goldes mitgeteilt.

2) Das würde dem Sauerstoffgehalt der Verbindung Au_2O_3 entsprechen.

blaue Modifikation erhalten, die beim Anwärmen wieder in grün überging.

Wäre es ein reines Oxyd gewesen, so hätte es wahrscheinlich den elektrischen Strom nicht geleitet. Es wurden also noch Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt. Die Goldschicht wurde teilweise galvanisch verkupfert. Die verkupferten Stellen hafteten hinreichend gut am Glas, um beim Erhitzen nicht abzuspringen. Die grüne Modifikation leitete ungefähr doppelt so gut als die blaue. Gleichgroße Platten aus reinem Gold von 100 μ Dicke hätten einen 10—30 mal kleineren Widerstand gehabt, als die vorliegenden Schichten unbekannter Dicke aus blauem Gold.

Manchmal erhält man Goldschichten, die beim Anhauchen oder Befeuchten mit Alkohol etc. die Farbe in der Durchsicht ändern: von rot oder violett in blau. Theoretisch ist das immer möglich, sobald die Absorptionskoeffizienten für rot und blau keine sehr große Differenz haben. An sich dünne Schichten würden in verschiedener Dicke ebenso dem durchgelassenen Licht nicht die gleiche Farbe erteilen. Etwas allgemeines über den Verlauf läßt sich nicht aussagen. Grün als Übergangsfarbe konnte ich nie beobachten, was ja auch natürlich ist, da im allgemeinen so viel Rot übrig bleiben wird, daß das komplementäre Grün verzehrt wird.

Auffällig ist folgender Versuch: Wenn man eine schwach rötliche oder bläuliche Metallschicht auf weißes Papier legt, erscheint ein ziemlich gesättigtes Rot. Hebt man die Schicht langsam vom Papier ab, so wird das Rot allmählich blässer und geht bei einem geeigneten Spiegel schließlich in ein deutliches Blau über.

Hieraus ist zu schließen, daß Rot etwas weniger als Blau absorbiert wird und daß diese Eigenschaft durch die vielfachen Reflexionen in sehr dünnen Schichten verdeckt werden kann.

Ich habe mehrere Messungen der Elliptizität des durchgegangenen Lichtes und der Absorption zu Berechnungen der Konstanten verwendet, ohne eindeutige oder widerspruchsfreie Resultate erhalten zu können.

Die Goldschichten wurden auch unter dem Mikroskop untersucht. Mit stärkster homogener Immersion war eine Art körniger Struktur zu entdecken. Man sah im Gesichtsfeld rote

und grüne unregelmäßig verteilte „Körner“ auf rötlichem, grünlichem oder bläulichem Grund. Die Körner scheinen von Beugungserscheinungen kleiner Löcher herzuführen. Ein Zusammenhang zwischen den Körnern und der Farbe des durchgelassenen Lichtes war nicht zu entdecken. Die Beobachtungen von Wood¹⁾ am Natrium und von Kossogonoff²⁾ an Platin, Gold und Silber, die diese Autoren durch „optische Resonanz“ erklären, scheinen keine Analogien zu meinen Beobachtungen an Gold zu bilden. Gegen Resonanz spricht auch der oben mitgeteilte Versuch durch unter die Schicht gelegtes Papier einen Farbenwechsel zu erzeugen.

Schließlich möchte ich Hrn. Prof. Wiener für seine lebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 3. p. 396; 4. p. 425. 1902.

2) J. Kossogonoff, Phys. Zeitschr. 4. p. 208, 258, 518. 1903.

(Eingegangen 15. September 1905.)

**9. Ein Beitrag
zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen;
von W. Voëge.**

(Hierzu Taf. IV, Figg. 2—7.)

I. Über die spezifische elektrische Festigkeit der Gase.

Vor einiger Zeit hatte ich gelegentlich von Versuchen zur Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit verschiedener Körper¹⁾ auch Versuche mit einigen Gasen, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserstoff, angestellt und gefunden, daß das Schlagweitengesetz von einer gewissen Funkenlänge an für diese Gase ebenso wie für Luft geradlinig verläuft. Rechnet man unter Zugrundelegung meiner Zahlenwerte für etwa 12 cm Funkenlänge den von Hrn. Orgler²⁾ als spezifische elektrische Festigkeit eines Gases definierten Koeffizienten $k = A_2 - A_1/B_2 - B_1$, wo A_2 und A_1 zwei Funkenspannungen in dem betreffenden Gas, B_2 und B_1 die entsprechenden Spannungen in Luft sind, aus, so erhält man bedeutende Abweichungen von den Orglerschen Werten. Außerdem findet sich die auffallende Tatsache, daß nach allen in neuerer Zeit ausgeführten Messungen Kohlensäure leichter durchschlägt wird als Luft, während nach meinen Versuchen gerade das Umgekehrte und zwar in bedeutendem Maße der Fall ist. Da die Messungen des Hrn. Orgler mit einer Influenzmaschine als Elektrizitätsquelle, meine dagegen mit einem Funkeninduktor angestellt sind und immerhin die Möglichkeit vorlag, daß die andere Art der Elektrizitätszuströmung die Abweichungen bewirkte, habe ich zunächst die von Hrn. Orgler benutzte Versuchsanordnung wieder hergestellt — Kugeln von $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, 2,5 und 4 mm Schlagweite, Belichtung der Funkenstrecke mit Röntgenstrahlen — und die Versuche mit der einem Funkeninduktor entnommenen Spannung wieder-

1) W. Voëge, Elektrotechn. Zeitschr. 1904. p. 1033.

2) A. Orgler, Ann. d. Phys. 1. p. 159. 1900.

holt. Wie folgende Tabelle zeigt, stehen die Resultate in guter Übereinstimmung mit den Orglerschen Werten.

	Orgler	Voege
Luft	1,00	1,00
CO ₂	0,888	0,88
H	0,563	0,57

Die CO₂ wird auch mit der im Funkeninduktor erzeugten Spannung leichter durchschlagen als Luft. Spitzenelektroden ergaben dasselbe Resultat. Als ich nun die Schlagweite vergrößerte, blieben die Verhältnisse zunächst dieselben, dann wurden die für Luft und CO₂ erforderlichen Spannungen nahezu die gleichen und von ca. 8 cm an bot zweifellos die Kohlensäure der elektrischen Durchschlagung den größeren Widerstand. Dieselben Versuche wurden dann mit hochgespanntem Wechselstrom von 50 Perioden wiederholt. Die Spannung des Wechselstromes wurde in einem eisengeschlossenen Funkeninduktor hinauftransformiert und die zur Durchschlagung der Gasschicht erforderlichen Spannungen mittels einer parallel geschalteten veränderlichen Luftfunkenstrecke (Spitzenelektroden) bestimmt. Außerdem wurden die Resultate durch Vergleich mit einem die primäre effektive Spannung messenden Hitzdraht Voltmeter kontrolliert. Die zu untersuchenden Gase O und CO₂ wurden aus Bomben entnommen und mit Watte, Chlorcalcium und Schwefelsäure von Staub und Feuchtigkeit möglichst gereinigt. Das Glasgefäß, in welchem die Durchschlagung stattfand, hatte einen Durchmesser von 14 cm und eine Höhe von 25 cm. Als Elektroden dienten stumpfe Messingspitzen. Nach jeder Entladung wurde frisches Gas in den Apparat geleitet. Die erhaltenen Durchschlagswerte sind in Fig. 1 in Kurvenform aufgetragen, wobei die an der Meßfunkenstrecke abgelesenen Schlagweiten mit Hilfe der früher bestimmten Schlagweitenkurve für Luft¹⁾ in maximale Volt umgerechnet sind. Das Bild der Kurven ist dasselbe, wie es meine früheren Versuche zeigten. Bei weitem am schwersten wird von den drei Gasen der Sauerstoff durchgeschlagen, für größere Funkenlängen folgt dann die

1) W. Voege, Ann. d. Phys. 14. p. 556. 1904.

Kohlensäure, während die Luft den geringsten Widerstand gegen die elektrische Entladung bietet. Bei kleinen Schlagweiten liegt die Sache anders; hier steht die Luft in der Mitte zwischen Sauerstoff und Kohlensäure. Die Kurven für die zuletzt genannten beiden Gase schneiden sich zwischen 8 und 10 cm Funkenlänge, d. h. derjenigen Stelle, wo die Durchschlagsversuche in Luft unsichere Werte liefern. Nun habe ich früher¹⁾ den anfänglich steileren Anstieg der Kurve für Luft

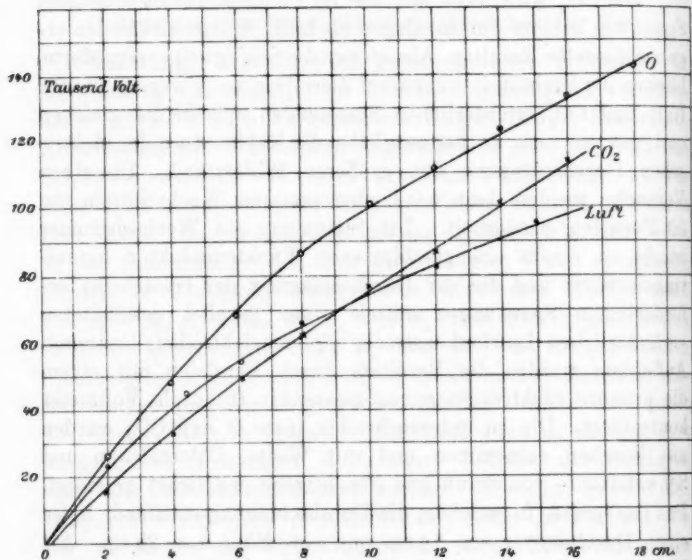


Fig. 1.

sowie die unsichere Zone zwischen 6 und 10 cm durch eine Rückwirkung des negativen Poles auf den positiven zu erklären versucht. Die von der Kathode ausgehenden negativen Ionen, welche die Anode erreichen, erschweren den Funkenübergang erheblich. Da nun Luft und Kohlensäure gerade in der unsicheren Zone bei ~ 9 cm ihre Rollen vertauschen, liegt der Gedanke nahe, daß die Abweichung bei kleineren

1) W. Voëge, Phys. Zeitschr. 1905. p. 273 u. f.

Funkenlängen auf eine verschieden starke Rückwirkung des negativen Poles auf die Anode in den beiden Gasen zurückzuführen ist. In der Tat ist die Geschwindigkeit der negativen Ionen für Luft größer als für Kohlensäure, für Luft ist $v_n = 1,71$, für Kohlensäure $v_n = 0,84$. Je beweglicher die negativen Ionen sind, um so stärker wird ihre Rückwirkung auf die Anode sein. Die Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Gase dürfte demnach m. E. auf die verschiedene Ionengeschwindigkeit und die damit zusammenhängende Kathodenrückwirkung zurückzuführen sein.

Wenn nun die erwähnte Rückwirkung für Funkenlängen unter 10 cm mit wachsender Schlagweite verschiedene Werte annimmt, so ist damit der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Gas nicht konstant. Die Konstanz dieses Widerstandes ist aber Voraussetzung bei der Ableitung der Formel für die spezifische elektrische Festigkeit aus den Gleichungen $A = a + \alpha$ für Gas und $B = b + \beta$ für Luft, wenn A und B die erforderlichen Spannungen, α bez. β den zur Überwindung des Übergangswiderstandes zwischen Metall und Luft erforderlichen Betrag und a und b die zur Durchbrechung der Gasschicht aufzuwendende Spannung bedeuten. Für die geringen Größenunterschiede von 0,4—5 mm Funkenlänge sind, wie die Versuche des Hrn. Orgler zeigen, die Übergangswiderstände α und β auch praktisch konstant, dagegen gilt dies nicht mehr, wenn man zu Schlagweiten von mehreren Zentimetern übergeht.

Die von Hrn. Orgler angegebenen Zahlen für den Koeffizienten k sind daher nicht als charakteristische Konstante für die untersuchten Gase anzusehen, da sich ihre Gültigkeit nur auf ein kleines Schlagweitengebiet erstreckt. Wenn man richtige Werte für die spezifische elektrische Festigkeit ableiten will, muß man die Zahlenwerte für Schlagweiten über 8 cm zugrunde legen, da von hier an die Schlagweitenkurven nach allen neueren Untersuchungen einen geradlinigen Verlauf haben, d. h. eine Rückwirkung hier nicht mehr in Frage kommt. Aus meinen in der Fig. 1 wiedergegebenen Resultaten können sichere Werte für die spezifische elektrische Festigkeit der untersuchten Gase jedoch noch nicht abgeleitet werden. Zu dem Zweck müßten die Versuche mit chemisch reinen Gasen,

einem noch größeren Gasvolumen und unter verschiedenen anderen Vorsichtsmaßregeln wiederholt werden.

Bemerken will ich, daß ich mit Induktor und Turbinenunterbrecher Kurven von genau demselben Verlauf erhalten habe wie mit hochgespanntem Wechselstrom, dagegen lagen die mit der Induktorspannung gewonnenen Werte sämtlich etwas höher als die Wechselstromwerte. Da dasselbe aber auch bei Füllung des Durchschlagsgefäßes mit Luft der Fall ist (die Spannung ist immer mit einer zur Funkenstrecke im Gefäß parallelen offenen Luftfunkenstrecke gemessen), nehme ich an, daß der Wechselstrom, bei welchem den Elektroden schon vor Auftreten der maximalen Spannung eine bedeutend größere Energiemenge zugeführt wird als beim Induktorstrom, im geschlossenen Gefäß eine stärkere Ionisation hervorruft, welche dann ein leichteres Zustandekommen des Funkens ermöglicht.

Von Interesse ist es, die Wirkung zu beobachten, welche das Zuströmen eines zweiten Gases auf einen im ersten Gase stattfindenden Funkenüberschlag ausübt. Dabei sei die Spannung so reguliert, daß gerade ein regelmäßiger Funkenüberschlag erfolgt. Ist das erste Gas Kohlensäure und gehen in demselben kräftige elektrische Entladungen über, so hören dieselben schon nach dem Einleiten weniger Kubikzentimeter Sauerstoff bei unveränderter Spannung gänzlich auf. In Luft müssen ca. 25 Proz. des Luftvolumens Sauerstoff eingeführt werden, um eine Erschwerung des Überganges zu erhalten. Ist das ursprüngliche Gas Sauerstoff und leitet man Kohlensäure in das Gefäß ein, so erfolgte eine Erleichterung des Funkenüberganges erst nachdem ca. 2000 ccm CO_2 eingeleitet waren, d. h. nachdem praktisch aller Sauerstoff entfernt war.

Der Sauerstoff scheint also die elektrische Entladung in jedem Fall zu erschweren und zwar ist es, wie sich aus den Kurven (Fig. 1) ergibt, nicht die spezifische elektrische Festigkeit, sondern der Übergangswiderstand an den Elektroden, welcher die höhere Durchschlagsspannung erforderlich macht. Ob der Sauerstoff selbst oder das gebildete Ozon die Ursache ist, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, vorherige Ozonisation des eingeleiteten Sauerstoffs bewirkte keinen nennenswerten Unterschied.

Hat man atmosphärische Luft in einem abgeschlossenen

Gefäß und reguliert die Spannung so ein, daß kräftiger Funkenüberschlag stattfindet, so hört derselbe nach wenigen Minuten auf, ohne daß die Spannung geändert wäre. Es muß ein kräftiger Luftstrom eingeblasen werden, um das gebildete Hindernis zu beseitigen. In einem Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff trat diese Erschwerung nicht auf, dagegen wurde sie sogleich wieder beobachtet, als in dem Gasgemisch der Sauerstoff durch Luft ersetzt wurde. Danach hängt also die erwähnte Erschwerung mit der Anwesenheit von Stickstoff zusammen und man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man die gebildeten Stickoxyde als Ursache der größer werdenden Durchschlagsfestigkeit ansieht.

Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung des Hrn. Warburg¹⁾, wonach bei gleicher Stromstärke das Spitzenpotential in ruhender Luft bewegter Luft gegenüber erheblich ansteigt.

II. Äußere Erscheinung der Funkenentladung in verschiedenen Gasen.

In jedem Gas weist eine Funkenentladung von größerer Länge ganz charakteristische Merkmale auf. Da dieselben meines Wissens bisher nirgends wiedergegeben sind, mögen sie hier an der Hand einiger photographischer Aufnahmen kurz skizziert werden. Die abgebildeten Funkenentladungen von ca. 12 cm Länge sind mit unterbrochenem Gleichstrom (Turbinenunterbrecher und 50 cm Funkeninduktor) erhalten. Die Funken sprangen gleichmäßig über, die photographische Kamera wurde mit entsprechender Geschwindigkeit an den Funken senkrecht zur Funkenstrecke vorbeigeführt. Auch mit sehr schnell bewegter photographischer Platte waren Vorentladungen nicht zu entdecken. Um diese zu erhalten, müssen ganz bestimmte Verhältnisse zwischen Kapazität und Selbstinduktion im primären Stromkreise des Induktors herrschen.

1. *Luft.* Ist die Spannung noch nicht hoch genug, um eine Funkenentladung herbeizuführen, so bildet die negative Elektrode einen hellen Punkt, während von der Anode ein starkes Lichtbüschel ausgeht (Fig. 2, Taf. IV). Der Funke

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 17. p. 24. 1905.

selbst hat in der Nähe der Kathode eine heller glänzende Partie, er weist starke Knicke auf, ist von glänzend weißer Farbe und mit ziemlich starkem Geräusch verbunden (Fig. 3, Taf. IV).

Bei Verwendung von hochgespanntem Wechselstrom ist der Raum zwischen den Elektroden mit bläulichem Licht erfüllt, während von beiden Elektroden gleich lange Büschel ausgehen. Leitet man ein wenig Sauerstoff oder Kohlensäure in das Gefäß ein, so ziehen sich die Büschel zurück und der bläuliche Lichtschein verschwindet.

2. *Sauerstoff*. Bevor es zur Funkenbildung kommt, sind die Lichterscheinungen an den Elektroden sehr gering. Die Funken ähneln den Luftfunken, sie zeigen starke Knicke und Verästelungen, dagegen fehlt die helle Partie an der negativen Elektrode. Die Farbe der Funken ist violett (Fig. 4, Taf. IV).

3. *Kohlensäure*. Die Funken sind viel gerader als in Luft, sie zeigen keine scharfen Knicke und gehen fast lautlos über. Farbe blau. In der Nähe der Kathode fehlt oft ein Stück in der leuchtenden Entladung (Fig. 5, Taf. IV). Wird die Stromstärke im Funken stark erhöht, so wird die Farbe des Funkens violett. Vermutlich zerfällt bei der starken Erhitzung im Funken die Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxyd und der freie Sauerstoff verleiht dem Funken die violette Färbung.

4. *Wasserstoff*. Der negative Pol bildet einen hell leuchtenden Punkt, während von der Anode ein gerades einer fahlen Flamme gleichendes Lichtbüschel ausgeht (Fig. 6, Taf. IV). Wird die Spannung noch weiter erhöht, so erscheint ein roter, völlig gerader, lautloser Funke (Fig. 6 und 7, Taf. IV).

Mit Wechselstrom war es nicht möglich einen Funken von nur 1 cm Länge zu erhalten. Es findet eine so starke dunkle Entladung statt, daß die Elektrodenspitzen glühend werden und das Gas sich stark erhitzt. Der Transformator nimmt primär einen starken Strom auf, ohne daß die sekundäre Spannung nennenswert steigt. Mit unterbrochenem Gleichstrom erhält man leichter eine disruptive Entladung, weil der plötzliche Anstieg der Spannung die Funkenbildung begünstigt¹⁾, die Gesamtwärmewirkung dagegen hier viel geringer ist.

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 97. p. 765. 1888.

III. Einfluß verschiedener Gase an den Elektroden.

In seiner Arbeit „Über die Wirkung von Flammgasen auf leuchtende elektrische Entladungen“¹⁾ kommt Hr. v. Wesendonck zu dem Schluß, daß die Art des Gasgemisches an den Elektroden von entscheidendem Einfluß auf die elektrische Entladung ist. Auch aus meinen oben angegebenen Versuchen folgt, daß die Verschiedenheit der erforderlichen Durchschlagsspannung im wesentlichen in dem verschieden großen Übergangswiderstand an den Elektroden ihren Grund hat. Es war daher von Interesse, festzustellen, welche Wirkung die einzelnen Gase an der Anode bez. an der Kathode hervorbringen; war es doch nach allen früheren Versuchen sehr unwahrscheinlich, daß die Wirkung an beiden Elektroden die gleiche ist. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 8 dargestellt. Die eine der beiden Spitzenelektroden befand sich in einem Glasgefäß, welches der Spitze gegenüber eine feine Öffnung besaß, durch welche die Funken ohne Schwierig-

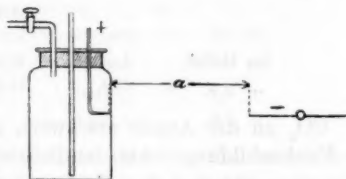


Fig. 8.

keit hindurchschlagen. Die beiden Glasröhren dienten zur Zu- und Ableitung der Gase. Es wurden Gefäße verschiedener Art benutzt, welche gestatteten, die Wirkung der Gase sowohl in Ruhe als auch in Bewegung auf die Elektroden zu untersuchen. Die Elektrode im Gefäß konnte durch einfache Umschaltung bald zur Anode, bald zur Kathode gemacht werden. Die Spannung wurde entweder mit Funkeninduktor und Turbinenunterbrecher oder aber mit hochgespanntem Wechselstrom, welcher mit Hilfe eines Hochspannungsgleichrichter der Firma Nostitz und Koch zu einem intermittierenden Gleichstrom umgewandelt wurde, erzeugt. In beiden Fällen ergaben sich dieselben Resultate.

Den Erwartungen entsprechend erwies sich die Natur des Gases an den Elektroden, besonders an der Anode von größtem Einfluß auf die elektrische Entladung. Die Versuche wurden

1) K. v. Wesendonck, Ann. d. Phys. 65. p. 553. 1898.

immer so vorgenommen, daß zunächst mit parallel geschalteter Funkenstrecke diejenige Spannung ermittelt wurde, welche zum Zustandekommen eines Funkens erforderlich war, wenn das Gefäß mit Luft gefüllt wurde. Sodann wurde ein anderes Gas in die Flasche geleitet und der Versuch wiederholt.

1. Sauerstoff.

		Anode	Kathode
Im Gefäß	Luft	13,1 cm	12,4 cm
" "	O	12,4 "	12,4 "

Es ist kein wesentlicher Unterschied gegen Luft vorhanden.

2. Kohlensäure.

		Anode	Kathode
Im Gefäß	Luft	13,0 cm	12,3 cm
" "	CO ₂	13,9 "	11,5 "

CO₂ an der Anode erschwert, an der Kathode erleichtert die Funkenbildung. Am deutlichsten ist dies zu konstatieren, wenn man während des Funkenüberschlages in Luft langsam Kohlensäure in das Gefäß treten läßt. Ist die Elektrode im Gefäß Anode, so bleiben die Funken aus, ist sie Kathode, so wird die Funkenentladung kräftiger.

3. Wasserstoff.

	Anode	Kathode
Luft	12,9 cm	11,9 cm
H	12,9 "	11,1 "

An der Anode kein merkbarer Einfluß, an der Kathode Erleichterung des Funkenüberganges. Wenn die letztere auch nicht besonders groß ist, ist sie doch zweifellos vorhanden.

Früher hatte ich nun gefunden, daß positive Ionen den Übergangswiderstand an der Kathode herabsetzen, während dieselben an der Anode wirkungslos sind.¹⁾ Wasserstoff in die Nähe der Elektroden einer Funkenstrecke gebracht, ver-

1) W. Voege, Phys. Zeitschr. 1905. p. 273.

hält sich also genau so wie positive Ionen. Da der Wasserstoff auch bei der Elektrolyse immer als positives Element auftritt, kam ich auf den Gedanken, zu versuchen, ob ein bei der Elektrolyse ausgesprochen negatives Gas sich auch analog den negativen Ionen verhält, d. h. ob es an der Anode den Übergang in hohem Grade erschwert. Um es mit einem möglichst einfachen, unzusammengesetzten Gase zu tun zu haben, wählte ich das Chlor. In der Tat genügten ganz geringe Quantitäten Chlor an der Anode, um die Funkenentladung außerordentlich zu erschweren, während es an der Kathode wirkungslos blieb. Ebenso wie Chlor wirken die übrigen Halogene. Für Jod und Brom lasse ich die Zahlenwerte folgen.

Im Gefäß	Anode	Kathode
Luft	10 cm	9,5 cm
Jod (Dampf) . . .	15,5 „	10,0 „
Luft	10,0 „	9,8 „
Brom (Dampf) . .	17,0 „	9,5 „

Die Wirkung des Chlors ist so intensiv, daß es nicht genügt, einen kräftigen Luftstrom durch das Gefäß zu treiben, um den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen, vielmehr ist ein gründliches Ausspülen des Gefäßes mit Wasser und Trocknen desselben erforderlich. Chlorwasserstoff wirkt ähnlich dem Chlor, nur sehr viel schwächer, auch ist die Nachwirkung nicht so groß wie beim Chlor. Die Halogene Chlor, Brom, Jod stehen bezüglich der Intensität der Wirkung auf die Funkenentladung in derselben Reihenfolge, welche sie hinsichtlich der chemischen Aktivität einnehmen.

Eine Erklärung, warum die als elektrolytisch negativ und positiv bekannten Gase sich analog der Zuführung positiver bez. negativer Ionen an eine der Elektroden einer Funkenstrecke verhalten, ergibt sich unschwer aus den Anschauungen der Ionentheorie, ja man hätte den Zusammenhang vielleicht voraussehen können. Die Ionenenergie, d. h. die potentielle Energie, welche das negative Elektron in bezug auf das positive Restatom besitzt, ist am größten bei den stark negativen, am kleinsten bei den positiven Elementen. Andererseits, mit je größerer Kraft ein chemisches Atom sein eigenes Elektron

festhält, je größer also seine Ionenenergie ist, um so größer ist sein Sättigungsbestreben für ein weiteres negatives Elektron.¹⁾ Bei einer Funkenentladung in Luft nun ist die zwischen den Elektroden befindliche Luft ionisiert, es sind daher freie Elektronen in großer Zahl vorhanden. Das Chlor hat entsprechend seiner Stellung am negativen Ende der Spannungsreihe die Eigenschaft, diese freien Elektronen an sich zu ziehen. Es bildet negative Atomionen. Man hat also genau dasselbe, als wenn man direkt negative Ionen in die Umgebung der Anode gebracht hätte. An der Kathode bilden sich die negativen Chlorionen natürlich in derselben Weise, sie sind hier aber, wie früher gezeigt, ohne Wirkung auf die elektrische Entladung. — Ein Element, dessen Ionen positiver sind als jene der Luft, z. B. der Wasserstoff, gibt das negative Elektron leichter ab als diese, während der Rest als positives Ion zurückbleibt.

Die vermehrte Zahl der positiven Ionen an der Kathode nun erleichtert die Funkenentladung, wovon man sich durch direkte Vergrößerung der Anzahl der negativen Ionen in der Nähe der negativen Elektrode leicht überzeugen kann.

Es hat sich also die Ansicht des Hrn. v. Wesendonck, daß die Art des Gasmisches an den Elektroden von ganz bedeutendem Einfluß auf die Funkenentladung ist, durchaus bestätigt. Die Gase spielen aber m. E. in diesem Falle nur eine sekundäre Rolle, die eigentliche Ursache der Wirkung liegt in der Änderung der Anzahl positiver bez. negativer Ionen. Jedenfalls hat man in der Anwendung eines stark negativen Gases ein Mittel, eine elektrische Entladung in hohem Grade zu erschweren. Wahrscheinlich ist, wie oben erwähnt, die Tatsache, daß eine Funkenentladung in einem abgeschlossenen Luftraum bald erlischt, auf die gebildeten Stickoxyde zurückzuführen. Die Stickoxydionen nun sind denen der Luft gegenüber als negativ zu betrachten, sie dürften also in ähnlicher Weise wie das Chlor die Erschwerung der elektrischen Entladung bewirken.

Hamburg, Physikal. Staatslaboratorium, September 1905.

1) Vgl. J. Stark, Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. Braunschweig 1903. p. 5 u. f.

(Eingegangen 22. September 1905.)

10. *Poröse Körper als Durchwege für Gase.
Poröser Kontakt; von K. Prytz.*

Will man sich bei der Herstellung von Röhrenverbindungen in Arbeiten mit der Quecksilberluftpumpe vor Verunreinigungen der Gase und vor mangelhafter Dichtung sichern, so hat man das ganz zuverlässige Mittel: die Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Glasröhren herzustellen. Dieses ziemlich mühsame Verfahren kann jedoch nicht verwendet werden, wenn man zwei schon verschlossene Behälter, welche nicht vor der Verbindung geöffnet werden dürfen, verbinden muß, oder wenn man eine Verbindung zeitweilig unterbrechen muß, oder wenn man mit Röhren von ungleichen Materialien zu tun hat (z. B. Glas und Quarz). Ich habe gefunden, daß man in solchen Fällen, wo es kein wesentlicher Übelstand ist, daß die Gase relativ langsam hindurchströmen, die gegenseitige Berührung zwischen zwei porösen Körpern unter Quecksilber zur Herstellung von Gasverbindungen mit Vorteil verwenden kann. Die Poren müssen so eng sein, daß das Quecksilber nicht bei dem Überdruck einer Atmosphäre hineindringt; übrigens wird man sie möglichst weit wünschen. Bisher habe ich Chamotte, wie man es in den Deckeln der Verbrennungsöfen vorfindet, am geeignetsten gefunden. Die Verwendung von Gips oder Zement ist mit Rücksicht auf den Wasserinhalt nicht ratsam.

Das Prinzip des Verfahrens ist aus Fig. 1 ersichtlich. Unterhalb der trichterförmigen Erweiterung des Rohres r_1 ist ein Chamottestöpsel mittels Siegelack festgekittet, in die Erweiterung wird Quecksilber gegossen. Das Rohr r_2 , welches unten durch einen gleichen, ein wenig aus dem Rohre hervorragenden Stöpsel verschlossen ist, wird in das Quecksilber des Trichters herabgeführt und wird oben mit der Luftpumpe verbunden. Das Quecksilber dringt nach dem Evakuieren nicht hinein; wenn man aber die beiden Stöpsel gegeneinander drückt, wird eine Gasverbindung zwischen den beiden Röhren r_1 und r_2 hergestellt, was dadurch kennbar wird, daß das Quecksilber in

in r_1 emporsteigt. Die Gasverbindung ist völlig zuverlässig: sie wird geschlossen, sobald die beiden Stöpsel gegeneinander gedrückt werden, und sie wird selbstverständlich augenblicklich nach der Trennung unterbrochen.

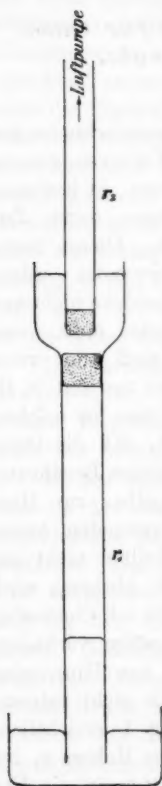


Fig. 1.

Der Umstand, daß man so die Verbindung zwischen zwei Gasbehältern mittels poröser Kontaktkörper nach Belieben schließen oder unterbrechen kann, macht es in vielen Fällen möglich, Schwierigkeiten verschiedener Art, welche die Verwendung von anderen Mitteln zur Gasverbindung oder von Hähnen herbeiführen kann, zu entgehen. Soll ein Rohr mit einem porösen Stöpsel versehen werden, wird der letztere einigermaßen zylindrisch und wenig kleiner als zum Ausfüllen des Rohres geformt. Man bedeckt die Innenseite der Röhrenmündung mit einer dünnen Schicht von Siegellack. Der zylindrische Teil der Oberfläche des Stöpsels wird mit einer dickeren Schicht überzogen, indem man im voraus den Stöpsel erwärmt, doch nicht zu stark, damit der Lack nicht in die Poren hineindringt. Wenn der Lack kalt geworden ist, wird das Ende des Stöpsels in die Röhrenmündung hineingeführt; indem beide zum Weichwerden des Lackes erwärmt werden, wird der Stöpsel zur erwünschten Tiefe hineingedrückt. Ich habe bisher keine Übelstände von der Verwendung des Siegellackes bemerkt, er wird aber ohne Zweifel mit einem anorganischen Kittmittel ersetzt werden können. In gewissen Fällen kann man zweckmäßig das

Rohr so mit einem porösen Stöpsel versehen, daß man den letzteren in die Verlängerung des Rohres mittels eines kurzen Stückes Kautschukschlauches anbringt; dies ist z. B. dann zu empfehlen, wenn man, nachdem man den Stöpsel verwendet hat, Quecksilber in den Raum hineinbringen will, welches dadurch ermöglicht wird, daß man mit dem Stöpsel unterhalb

des Quecksilbers entweder den Schlauch und somit den Stöpsel entfernt oder den Schlauch durchlöchert.

Der Zusatz, welchen die Quecksilberpumpe erhält, wenn sie für Verbindungen mittels porösen Kontaktes eingerichtet wird, ist in Fig. 2 ersichtlich. *B* ist ein Gefäß von Glas, ca. 7 cm weit, in dessen verengten unteren Teil eine ca. 1 cm dicke Chamotteplatte p_1 mittels Siegellackes festgekittet ist. Ins Gefäß wird Quecksilber bis ca. 3,5 cm Höhe gefüllt. Vom Boden des Gefäßes ist ein Rohr, welches bei *A* Verbindung mit der Luftpumpe hat, abwärts geführt; unten ist es durch einen Chamottestöpsel, welcher immer in Quecksilber taucht, geschlossen. Die Platte p_1 dient zum Evakuieren eines nach unten gekehrten, mit porösem Stöpsel verschlossenen Rohres, z. B., wie in der Figur gezeigt, eines Spektralrohres (oder auch mehrerer Röhren auf einmal). Ist ein Rohr evakuiert worden, wird es von der Pumpe auf die Weise getrennt, daß man ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen ins Gefäß eintaucht. Nachdem man die Röhrenmündung unterhalb des Quecksilbers in das Näpfchen eingeführt hat, werden das Rohr und das Näpfchen zusammen aufgehoben. Hat man mit Spektralröhren zu tun, muß man die am Boden und an den Seiten des Näpfchens anhaftenden Luftbläschen entfernen, entweder mittels eines kurzdauernden Siedens des Quecksilbers, oder mittels des Bestreichens des Bodens und der Seitenwände mit einem evakuierten, porösen Stöpsel; wenn möglich vermeide man die Berührung des Stöpsels des Spektralrohres mit dem Rand des Näpfchens.

Behälter, dessen Hohlraum durch einen aufwärts gekehrten Stöpsel zugänglich ist, werden mittels des Stöpsels p_2 in Fig 2 evakuiert. Ein solcher Behälter ist mit einer Erweiterung für das sperrende Quecksilber oberhalb des porösen Stöpsels versehen.

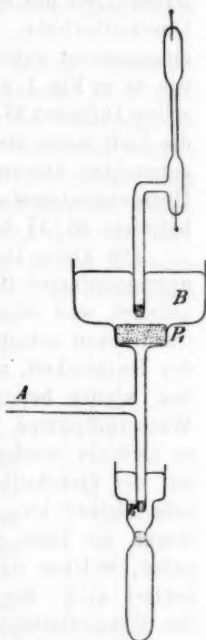


Fig. 2.

Das Evakuieren durch die porösen Stöpsel geht natürlich relativ langsam, solange man mit größeren Drucken des Gases zu tun hat. Zwei Chamottestöpsel mit den Durchmessern 8 mm und 6 mm und mit ungefähr den gleichen Höhen gaben, jeder für sich in einer Röhrenverbindung eingeschaltet, 160 cm³ bez. 66 cm³ Luft pro Minute zufolge einer Druckdifferenz von 65 cm Quecksilberhöhe. Beide in Serie in derselben Röhrenverbindung eingeschaltet gaben 46 cm³. Die beiden Stöpsel wurden dann, wie es in Fig. 1 angedeutet ist, angebracht; sie gaben mit derselben Differenz 17 cm³, wenn sie gegeneinander gedrückt wurden; die Luft hatte also in diesem Falle, außer den in Serie angebrachten Stöpseln, noch die Kontaktstelle zu passieren; der Übergangswiderstand setzte somit die Geschwindigkeit im Verhältnisse 46:17 herab.

Die kleine Durchströmungsgeschwindigkeit wird doch von untergeordneter Bedeutung, wenn man mit der Fallluftpumpe arbeitet, weil dieser Apparat selber langsam bei den größeren Gasdrucken arbeitet. Man kann mit porösem Kontakt wegen der Bequemlichkeit, mit welcher man die Verbindung unterbricht bez. wieder herstellt, sehr leicht ein Vorpumpen mit der Wasserluftpumpe vornehmen. Der Zeitfrage gegenüber muß es erinnert werden, daß das Zeitraubende bei den Arbeiten mit der Quecksilberpumpe gewöhnlich das Pumpen bei den sehr kleinen Drucken ist, und es zeigt sich, daß eben bei diesen die Gase *auffallend schnell durch die porösen Stöpsel gehen*, welches durch das Herabsetzen der inneren Reibung erklärt wird. Ein Spektralrohr, welches vor dem Anbringen des Chamottestöpsels ausgetrocknet und mit Phosphorsäureanhydrid im Zuleitungsrohre versehen worden ist, kann mit porösem Kontakt in 1—2 Stunden vollständig entleert werden; bei nachfolgendem Hineinlassen von wasserstofffreien Gasen erscheint das Rohr vollständig von Wasserstofflinien und Kohlenoxydbändern frei. Die Dichtigkeit der Sperrung mittels Quecksilbers über den porösen Stöpsel hat sich monatelang bewährt.

Das langsame Durchströmen wird ganz ohne Bedeutung, wenn man wie in Arbeiten mit Spektralröhren mit kleinen Gasmengen arbeitet. Hat man nur kleine Mengen zur Disposition, bietet die poröse Kontaktverbindung den wesentlichen Vorteil dar, daß die Verbindungsglieder wenig Platz aufnehmen

und nur kleine oder gar keine schädliche Räume mit sich führen. Der Verlust an Gas beim Schließen oder Unterbrechung einer Verbindung wird daher ein minimaler, und man wird ihm in den meisten Fällen ganz entgehen können, weil man sehr leicht Luftpumpenverbindung mit einem Raum, welcher durch einen porösen Kontaktkörper unter Quecksilber abgesperrt ist, herstellen kann.

Bei den Arbeiten mit Spektralröhren ist das langsame Durchströmen gewöhnlich ein Vorteil; demzufolge kann man nämlich mit der porösen Kontaktverbindung die Zuleitung oder das Entfernen des Gases viel besser als mit Röhrenverbindungen und Hähnen beherrschen. Begrenzt man die Berührung zwischen den beiden Kontaktkörpern zu einem kurzdauernden, leisen Streifen, wird die übergeführte Gasmenge eine minimale sein.

Die Leichtigkeit, mit welcher man eine poröse Kontaktverbindung unterbricht, macht die Arbeit mehr als gewöhnlich von der Pumpe unabhängig. Hat man in gewöhnlicher Weise ein Spektralrohr zwecks seiner Evakuierung mit der Pumpe verbunden, wird gewöhnlich auch darauf hingewiesen sein, den Behälter mit dem zu untersuchenden Gase mit der Pumpe zu verbinden; will man das Spektrum bei verschiedenen Drucken des Gases untersuchen, muß man weiter das Spektroskop in unmittelbarer Nähe der Pumpe aufstellen und verwenden, was öfters unbequem ist. Mit poröser Kontaktverbindung dagegen kann man nach dem Evakuieren des Rohres dieses und den Gasbehälter in das Dunkelzimmer zum bequemen Aufstellen für das Spektroskop hineinführen, ohne bei der weiteren Arbeit von der Pumpe abhängig zu sein.

Zwecks der Darstellung von Emanation durch das Glühen von Radiumbromid habe ich letzteres in ein kleines Reagenzglas, r in Fig. 3, Höhe 8,5 cm, Weite 4 mm, aus Quarz angebracht. Um r mit dem mit der Pumpe verbundenen Rohr, wo die Emanation kondensiert werden sollte, in Verbindung

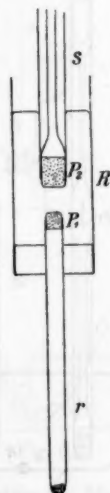


Fig. 3.

zu setzen, wurde ein kleiner Chamottestöpsel p_1 in die Mündung von r festgekittet. In ein mittels eines Kautschukstöpsels mit r verbundenes weiteres Glasrohr R wurde Quecksilber gegossen, und hier wurde das mit dem Stöpsel p_2 versehene Zuleitungsrohr s hineingeführt. Nachdem das Quarzrohr evakuiert und dann mit Wasserstoff bis zu ca. $\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck gefüllt worden war, wurde die Berührung zwischen p_1 und p_2 unterbrochen, und das Radiumpräparat wurde durch eine ganz kleine Flamme zum Glühen erhitzt. Hiernach wurde wieder Kontakt zwischen p_1 und p_2 geschlossen, und der emanationshaltige Wasserstoff wurde durch das in flüssiger Luft gekühlte Kondensationsrohr herausgezogen. Es ist zur Sicherung einer vollständigen Kondensation der Emanation hier ein Vorteil, daß das Gas nur langsam durch die beiden Stöpsel strömt. Nach dem Evakuieren wird Rr entfernt, während man mit der

Emanation weiter arbeitet. Das Quarzrohr steht zum nächsten Versuche vollkommen dicht verschlossen da.

Man kann einen porösen Kontaktkörper allein, ohne es in Verbindung mit irgend einem Hohlraum zu haben, als Gasbehälter zum Abmessen von unbegrenzt kleinen Luftmengen verwenden. k ist in Fig. 4 ein kleiner Chamottekörper, welcher in einer Schicht von Siegellack im Boden eines mit Quecksilber gefüllten Gefäßes befestigt ist; es wird als Gasometer so verwendet: Zuerst werden die Poren von k mittels einer kurzdauernden Berührung mit dem Stöpsel p_2 in Fig. 2, während die Pumpe arbeitet, evakuiert; darauf wird ein mit porösem Stöpsel geschlossener, das zu untersuchende Gas enthaltender Behälter T (Fig. 4) ins Gefäß angebracht. Drückt man den Stöpsel des T gegen k , werden die Poren

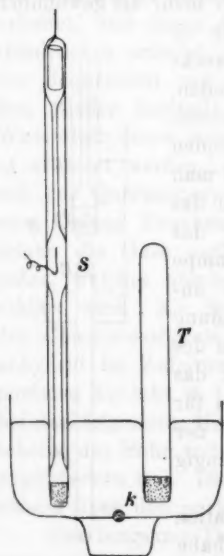


Fig. 4.

des letzteren sich mit dem Gase bis zum Drucke im Behälter füllen; hiernach kann k seinen Inhalt z. B. an ein evakuiertes

Spektralrohr, welches wie S in der Figur im Quecksilber des Gefäßes angebracht ist, abgeben. Auf diese Weise haben Hr. Th. Thorkelsson und ich die Entwicklung eines Spektrums untersucht, welche dadurch bedingt war, daß das Spektralrohr eine Reihe von konstanten Zuführungen eines Gemisches von Argon und Helium bekam. Man wird die Kapazität des Gasometers, welche wegen der Adhäsion etwas verschieden für verschiedene Gase sein kann, für ein gegebenes Gas messen können, wenn man die Poren mit dem Gas bei bekanntem Druck und Temperatur erfüllt und darauf mittels der Quecksilberpumpe den Inhalt in ein Meßrohr überführt; werden die beiden Operationen hinlänglich häufig wiederholt, kann man ohne großen Zeitverlust eine so große Gasmenge überführen, daß man sie im Meßrohr gut bestimmen kann.

Zum Aufsammeln eines Gases über Quecksilber wird ein Rohr von der in Fig. 5 dargestellten Form verwendet. In der Einschnürung ist ein poröser Stöpsel p festgekittet; ins Gefäß oberhalb des Stöpsels gießt man Quecksilber; das Gefäß muß so weit sein, daß man ohne Schwierigkeit ein mit seinem Quecksilbernäpfchen versehenes und mit porösem Stöpsel verschlossenes Rohr r unterhalb der Quecksilberoberfläche des Gefäßes vom Näpfchen auslösen kann. Der Raum R unterhalb des Stöpsels p wird von unten mit Quecksilber gefüllt, indem man die Luft in R durch die beiden Stöpsel und das Rohr r entfernt. Das Gas wird entweder gewöhnlicherweise von unten her oder mittels porösen Kontaktes von oben zugeführt.

Um das Gas aus einem gewöhnlichen Aufsammelglas herauszunehmen, habe ich, wie es aus Fig. 6 hervorgeht, verfahren. Das porös geschlossene Rohr a mit dem als Handhabedienenden Stiel s wird evakuiert und unter Quecksilber in einem Troge zusammen mit dem Aufsammelglas G angebracht. Wird a in G hineingeführt, bis der Stöpsel oberhalb des Quecksilbers in G erscheint, so sieht man, daß das

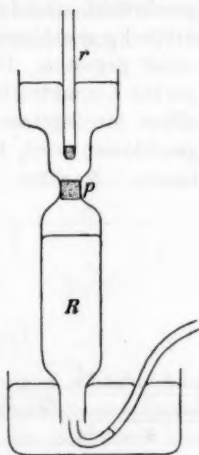


Fig. 5.

abgesperrte Gas schnell von *a* hineingenommen wird; man kann so das Gas sehr vollständig entfernen, da das kleinste Bläschen zwischen Quecksilber und Glas bei der Berührung

mit dem Stöpsel verschwindet.

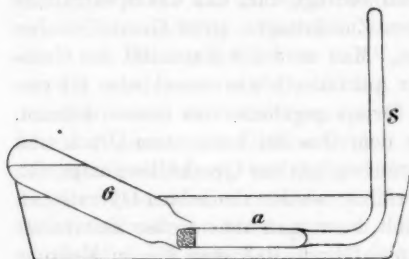


Fig. 6.

Zum Entfernen des Stickstoffs von einem Gemische von diesem Gase mit Edelgasen habe ich den in Fig. 7 dargestellten Absorptionsapparat eingerichtet. Jedes Ende eines dickwandigen, 37 cm langen, 0,9 cm weiten

Stahlrohres *R* wird in ein viel weiteres Knierohr hineingeschraubt, nachdem es mit einem leicht abnehmbaren, porösen Stöpsel *p* geschlossen worden ist. In die Knieröhre wird Quecksilber gegossen. Der Stöpsel *p* ist so gebildet, daß man leicht poröse Kontaktverbindung zwischen ihm und einem ins Quecksilber hineingetauchten Rohr herstellt. Bevor das Stahlrohr geschlossen wird, füllt man ein Gemisch von Mg, CaO und Na hinein. Nachher wird es in einem Verbrennungssofen angebracht, wo es, nachdem

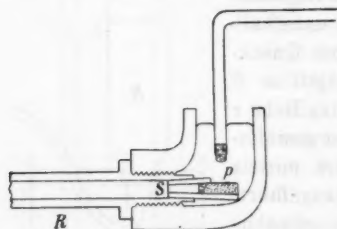


Fig. 7.

die Luft mittels der Wasserluftpumpe durch die Stöpsel ausgepumpt worden ist, zur hellen Rotglut erwärmt wird, während die aus dem Ofen herausragenden Enden mittels strömenden Wassers gekühlt werden. Hierdurch wird der Rest von N und O absorbiert.

Darauf wird der das Gasgemisch enthaltende Behälter mit dem ins Quecksilber eintauchenden Rohre verbunden; werden die beiden Stöpsel gegeneinander gedrückt, so strömt das Gemisch ins Rohr hinein, indem der Stickstoff absorbiert wird. Der Rest von Edelgasen im Stahlrohr wird mittels der Quecksilberpumpe herausgenommen

und in einem Aufsammlerglas übergeführt. Hr. Th. Thorkelsson und ich haben auf diese Weise Argon und Helium in Gasen von mehreren isländischen heißen Quellen, welche Hr. Thorkelsson im Sommer 1904 besucht hatte, isoliert. Die Vorteile, welche die Verwendung vom porösen Kontakt hier mit sich führt, sind die folgenden: Die Dichtigkeit ist vollkommen; die Röhren für Zu- oder Ableitung werden leicht im voraus evakuiert, und die verschiedenen nacheinanderfolgenden Verbindungen werden leicht gewechselt ohne Verlust an Gas und ohne daß fremde Gase hineintreten können.

Läßt man ein Gemisch von Gasen einen porösen Körper durchströmen, muß man darauf aufmerksam sein, daß die verschiedenen Komponenten mit verschiedener Geschwindigkeit hindurchgehen können. Hieraus folgt, daß das Mischungsverhältnis verändert werden kann, wenn man nicht das ganze Gasquantum hindurchsendet. Die Ungleichheit der Geschwindigkeit verschiedener Gase wird nützlich, wenn man eine *Trennung mittels Diffusion* der Gase ungleicher Dichte beabsichtigt. Diese

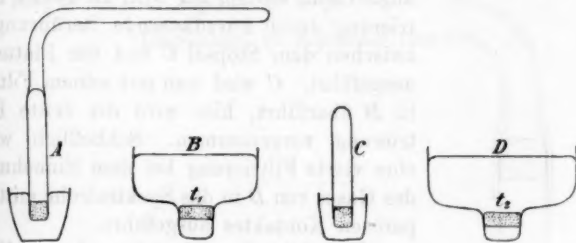


Fig. 8.

sonst recht mühsame Operation wird bedeutend erleichtert bei der Verwendung des porösen Kontaktes unterhalb des Quecksilbers, weil man wegen der Leichtigkeit des Schließens oder des Unterbrechens des Kontaktes in kurzer Zeit eine vielmal fraktionierte Filtrierung durch Diffusion von einem Gasgemische vornehmen kann, besonders wenn man mit den kleinen Mengen, welche man in einem Spektralrohr braucht, zu tun hat. In der oben genannten Untersuchung von isländischen Quellgasen wurde das Gemisch von Helium mit einer relativ großen Menge von Argon durch Diffusion mit der Absicht filtrierte, das Helium

mit Sicherheit spektroskopisch nachzuweisen. Das Gemisch war in dem porös geschlossenen Rohr *A* (Fig. 8) enthalten. Zum Gebrauch bei der Diffusion wurden die beiden Diffusionsgefäße *B* und *D* gefertigt. Jedes derselben hat unten einen

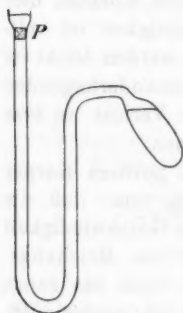


Fig. 9.

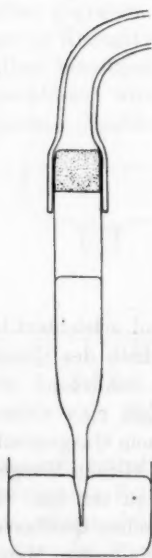


Fig. 10.

kleinen Gasraum unterhalb einer Terrakottaplatte *t*, welche oben im engeren Teil des Gefäßes festgekittet ist; oberhalb der Platte ist Quecksilber. Terrakotta wurde wegen der Feinheit seiner Poren gewählt. Weiter wurde das mit einem Terrakottastöpsel verschlossene Rohr *C* hergestellt. Nachdem die Gasräume von *B*, *C* und *D* evakuiert worden sind, fängt die Filtrierung damit an, daß man den Gasbehälter *A* in *B* anbringt; es wird dann eine Reihe kurzdauernder Berührungen zwischen dem Stöpsel von *A* und der Patte *t*₁ vorgenommen. Nachdem *A* entfernt und *C* in *B* angebracht worden ist, wird die zweite Filtrierung durch kurzdauernde Berührungen zwischen dem Stöpsel *C* und der Platte *t*₁ ausgeführt. *C* wird nun mit seinem Filtrat in *D* überführt; hier wird die dritte Filtrierung vorgenommen. Schließlich wird eine vierte Filtrierung bei dem Einnehmen des Gases von *D* in das Spektralrohr mittels porösen Kontaktes ausgeführt.

Zum Schluß werde ich noch zwei Verwendungen, welche ich von den porösen Stöpseln gemacht habe, erwähnen. Fig. 9 zeigt, wie ein Barometer hergestellt werden kann. Der eine Ast eines gebogenen Rohres ist unterhalb einer Erweiterung durch einen Chamottestöpsel geschlossen; der andere Ast ist mit einem Quecksilberreservoir in Verbindung; gießt man Quecksilber in die Erweiterung, kann man das Rohr mittels der Quecksilberpumpe evakuieren, eventuell in Verbindung mit einer Erwärmung des

größten Teiles des Rohres. Nach dem Evakuieren läßt man das Quecksilber des Reservoirs ins Rohr hinüberfließen. Durch angebundenes Leder wird das die Erweiterung ganz ausfüllende Quecksilber gegen Abfließen gesichert. Das Barometer hat den Vorteil, daß man es zu jeder Zeit leicht aufs neue durch den Stöpsel evakuieren kann.

Fig. 10 zeigt eine Anordnung zum genauen Abmessen einer gegebenen Menge von Quecksilber. Ein Glasrohr wird am einen Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen; das andere Ende wird mittels eines Stöpsels von Gips geschlossen. Steckt man die Spitze in Quecksilber, während ein über das andere Ende geschobener Schlauch mit der Wasserluftpumpe verbunden wird, so steigt das Quecksilber ins Rohr hinauf, bis es vom Gips zurückgehalten wird. Das Rohr wird aus dem Gefäß emporgehoben, während das Vakuum in den Poren des Gipses noch vorhanden ist; nachher kann man oben Luft hineinsenden, ohne daß Quecksilber austritt. Durch einen angemessenen Überdruck wird die ganze Menge ausgetrieben.

Kopenhagen, September 1905.

(Eingegangen 28. September 1905.)

11. Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloides im elektrischen Strome; von August Schmauss.

Es ist bekanntlich eine *wesentliche* Eigenschaft der kolloidalen Lösungen, daß beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes die gelösten Teilchen sich an einer der beiden Elektroden abscheiden.

Von J. Billitzer¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich die Kolloidteilchen in gewissem Sinne wie *Jonen* verhalten, und daß ihre Überführung im elektrischen Strome einer Art Elektrolyse entspricht.

Studieren wir den Vorgang, um den Einfluß von Konvektionsströmungen möglichst zu vermeiden, in einer dünnen Schicht der kolloidalen Lösung, die etwa auf eine Glasplatte ausgegossen sei, dann wird sich uns einige Zeit, nachdem der Strom geschlossen wurde, folgendes Bild bieten (Fig. 1):

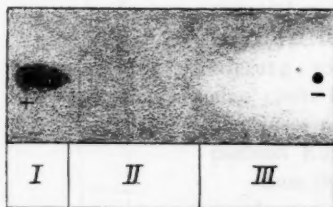


Fig. 1.

Es sind drei Zonen zu unterscheiden. In der Zone I erfolgt die Abscheidung des Kolloids an der Elektrode, deren Ladung, wie man annehmen darf, der des Kolloids entgegengesetzt ist.

In der Zone II ist die Flüssigkeit unverändert, die Zone III ist frei vom Kolloid.

Die Breite der Zone III ist bedingt durch die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloids, die nicht groß sein kann — verglichen mit Ionengeschwindigkeiten — da einerseits die zu bewegendenden Teilchen groß sind, wie wir aus der ultramikroskopischen Untersuchung wissen²⁾, andererseits ihre Ladung

1) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11. p. 914. 1903.

2) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1903; A. Cotton u. H. Mouton, Compt. rend. 138. p. 1584 u. 1692. 1904.

klein ist, was aus den Fällungsversuchen von Billitzer¹⁾ hervorgeht.

Das in Fig. 1 dargestellte Bild erhalten wir bei der Elektrolyse von Kolloiden, die in einer schlechter als reines Wasser leitenden Flüssigkeit gelöst sind.

Ist das Lösungsmittel Wasser, dann kompliziert sich die Erscheinung.

Die folgenden Versuche wurden mit kolloidalen Gold- und Silberlösungen angestellt, die nach dem Bredigschen Verfahren²⁾ hergestellt waren.

Zwei Platindrähte tauchten in die auf eine Glasplatte ausgegossene Lösung. War dann der Strom einige Minuten hindurchgegangen, dann war der Anblick der in Fig. 2 schematisch dargestellte.

In Zone I erfolgte zunächst Abscheidung des Kolloids an der Anode. Nachdem einiges Kolloid dort ausgefällt war, sah man die Grenze einer Zone II mit gleichmäßiger Geschwindigkeit gegen die Kathode zustreben. In dieser Zone erfolgte die Abscheidung des Kolloids in Ringen, welche konzentrisch zur Anode lagen. In Zone III war die ursprüngliche kolloidale Lösung unverändert. Von der Kathode her rückte mit gleichmäßiger Geschwindigkeit eine



Fig. 2.

Zone IV mit scharfer Grenze gegen Zone III vor. In dieser Zone war die Flüssigkeit dunkler gefärbt als in der ursprünglichen Lösung. In Zone V, die sich ebenfalls gleichmäßig gegen die Anode hin vergrößerte, war kein Kolloid mehr enthalten.

Es wurde der Strom geöffnet, um zu sehen, ob die Ausbildung dieser Höfe durch eine gewöhnliche Diffusion von an den Elektroden abgeschiedenen Zersetzungsprodukten bedingt sei. Da sich die Grenzen nicht weiter verschoben, mit erneutem Ein-

1) J. Billitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 113. p. 1163. 1904.

2) G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

setzen des Stromes jedoch sofort die Wanderung fortsetzten, war gezeigt, daß die *Ausbildung der Höfe eine direkte Wirkung des Stromes* war. Ließ man den Strom länger geschlossen, so daß die Zonen II und IV bis zu gegenseitiger Berührung vordrangen, dann *erfolgte hier die Abscheidung des ganzen in der Zone IV noch in Lösung befindlichen* und auf die Grenze zwischen II und IV zustrebenden *Kolloides*.

Die Erscheinung hat viel Ähnlichkeit mit den von Lehmann¹⁾ an Suspensionen von Tusche beobachteten Vorgängen, wenn durch dieselben ein elektrischer Strom geleitet wurde, und soll mit Rücksicht auf die neueste Theorie der Kolloide von Billitzer²⁾, die die *Bedeutung der Ladung des Kolloides für sein Verhalten* betont, eingehender studiert werden.

Zunächst wurde die *Geschwindigkeit der Ausbreitung der Höfe* II und IV gemessen. Es ergab sich für die Gold- und Silberlösung die Geschwindigkeit pro Sekunde für den Hof II im Mittel zu 0,00026 cm, für den Hof IV zu 0,00040 cm für den Potentialabfall von 1 Volt pro 1 cm (gemessen mit 50 Volt Spannung und 10 cm Elektrodenabstand).

Diese *Geschwindigkeit* ist sehr groß und hat *dieselbe Größenordnung wie die der meisten einwertigen Ionen*. Es müssen starke elektrische Kräfte wirksam sein, da das elektrische Feld der angelegten Potentialdifferenz den großen, schwach geladenen Kolloidteilchen keine solche Geschwindigkeit erteilen könnte.

Einen näheren Einblick in den Vorgang verschaffte die Messung der Stromstärke. Es wurde an die 10 cm voneinander entfernten Platinstifte, welche als Elektroden dienten, eine Potentialdifferenz von 50 Volt angelegt und der Verlauf der Stromstärke gemessen. Es zeigte sich eine *Zunahme* der Stromstärke, die so lange anhielt, bis die Zonen II und IV zu gegenseitiger Berührung gelangten. Trat diese ein, dann nahm die Stromstärke schnell ab.

Dadurch war die Ausbildung der Höfe in ersichtlichen Zusammenhang mit der von Kohlrausch und Heydweiller³⁾

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 14. p. 306. 1894.

2) J. Billitzer, l. c. 113. 1098.

3) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Wied. Ann. 54. p. 392. 1895.

studierten Erscheinung gebracht, daß in Salzlösungen und auch in reinem Wasser, das stets noch Spuren eines Salzes enthalten kann, beim Hindurchleiten eines Stromes der Widerstand abnimmt, um nach erreichtem Minimum wieder anzusteigen.

Die Erklärung für diese Erscheinung liegt in der Bildung von H- bez. OH-Verbindungen an den Elektroden, welche besser leiten als das vorhandene Salz. Es bildet sich an der Kathode die Base, an der Anode die Säure; infolgedessen findet sich um die Kathode ein Hof mit negativ geladenen Ionen, die unter dem Einfluß des auf sie wirkenden Feldes zur Anode wandern, von der Anode her werden dem Kation die positiven Ionen der Säure nachgesandt.

Der bekannte Vorlesungsversuch der Elektrolyse einer Lösung von Na_2SO_4 , der Lackmustinktur beigemischt ist, gibt im Prinzip den Vorgang bei unserem Kolloid. Was dort chemische Wirkung der Zersetzungsprodukte auf die Farbstofflösung bedeutet, muß sich bei unserer Kolloidlösung darstellen als Wirkung der Ionen auf die geladenen Kolloidteilchen.

Es ist von Billitzer¹⁾ eingehend gezeigt worden, daß bei der Koagulierung von Kolloiden durch Elektrolyte stets das entgegengesetzt geladene Ion mitgefällt wird. Dabei dient *ein Ion als Kondensationskern* so vieler Kolloidpartikelchen, daß das Konglomerat ungeladen ist. Eine wässrige Lösung eines Kolloids ist um so haltbarer, je weniger Elektrolyt mitgelöst ist. Da auch in reinstem Wasser noch Ionen vorhanden sind²⁾, kann eine Kolloidlösung nur eine begrenzte Lebensdauer haben. Das „Altern“ kolloidaler Lösungen besteht gerade in dem Zusammenschluß der kolloidalen Teilchen zu mehreren, das unter dem Einfluß der „sammelnden“ Ionen erfolgt. Das „Altern“ ist also eine sehr langsame Koagulation (vgl. die Beobachtung von Schmauss³⁾ und neuerdings von Cotton und Mouton⁴⁾ an Fer Bravais) infolge der geringen Konzentration der fällen-

1) J. Billitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 113. p. 1163. 1904.

2) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, l. c. p. 394.

3) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 12. p. 187. 1903.

4) A. Cotton u. H. Mouton, Compt. rend. 1905. p. 349.

den Ionen. Von Billitzer ist gezeigt worden, daß eine *mittlere* Konzentration des Kolloides die beste ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann die beschriebene Hofbildung vollständig erklärt werden: An der Anode ist ein *Überschuß* an positiv geladenen Ionen vorhanden, welche unter dem Einflusse des elektrischen Feldes zur Kathode wandern. Auf diesem Wege begegnen sie den entgegengesetzt geladenen Kolloidteilchen, deren Koagulation sie herbeiführen. Desgleichen ist an der Kathode ein *Überschuß* an negativ geladenen Ionen vorhanden, welche zur Anode getrieben werden. Da diese Ionen mit den Kolloidteilchen *gleichgeladen* sind, werden sie dieselben nach der Anode hin abstoßen. Zur Wirkung des elektrischen Feldes auf die negativ geladenen Kolloide *addiert* sich die elektrostatische Wirkung der Ionen auf die gleichgeladenen Kolloide. Die Folge ist eine steigende Konzentration der Zone IV an Kolloidteilchen, die, wie die mikroskopische Untersuchung ergeben hat, noch vollständig in „Lösung“ sind, da ja die gleichgeladenen Ionen geradezu als „Schutzkolloid“ wirken. Kommt die Zone IV mit der Zone II zur Berührung, die einen *Überschuß* an positiven Ionen heranträgt, dann muß in Anbetracht der hohen Konzentration des Kolloides hier *alles* heranwandernde Kolloid ausfallen.

Es ist noch die in der Fig. 2 angedeutete Erscheinung zu besprechen, daß in Zone II *die Abscheidung des Kolloides* in zu der Anode konzentrischen Ringen, also *periodisch*, erfolgt. Die Erklärung liegt in der bereits erwähnten Tatsache, daß *ein* Ion *mehrere* Kolloidteilchen „kondensieren“ muß, bis seine Ladung neutralisiert ist. Das Ion wird sich mit seinem *Überschuß* an elektrischer Ladung so lange fortbewegen, bis es die entsprechende Anzahl Kolloidteilchen gesammelt hat. Es wird also eine kleine Zone der Lösung von Kolloid befreit, während unmittelbar daneben Koagulation erfolgt. Diese periodische Abscheidung ist besonders gut zu sehen, wenn die Lösung in einer Kapillare der Elektrolyse unterworfen wird. Dann ordnen sich die Abscheidungen senkrecht zur Rohrachse an und gewähren den Anblick von äußerst niedlichen Kundtschen Staubfiguren.

Die Figuren, die man unter verschiedenen Bedingungen

erhalten kann, erinnern an die zuerst von Liesegang¹⁾ studierten periodischen Abscheidungen aus übersättigten Lösungen bei Diffusionsvorgängen. Die Analogien zwischen beiden Erscheinungen sind weitgehende und bestätigen die Vermutung Bechholds²⁾, daß man kolloidale Lösungen als „metastabile“ Lösungen auffassen kann, die in der chemischen Dynamik eine große Bedeutung haben.³⁾

München, Physikalisches Institut der Universität.

1) R. Liesegang, Photogr. Archiv. 1896. p. 321.

2) H. Bechhold, Zeitschr. phys. Chem. 52. p. 185. 1905.

3) W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie. 2. Aufl. II. 2. p. 778.

(Eingegangen 9. Oktober 1905.)

**12. Das elektromagnetische Feld
in der Umgebung eines gedämpft schwingenden
linearen Oszillators;
von F. Hack.**

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich auf Grund einer theoretischen Arbeit von Hrn. Abraham²⁾ die Kraftlinien dargestellt, welche von einem ungedämpft schwingenden linearen Sender ausgehen. Meine Zeichnungen bezogen sich auf die Grundschiwingung und die beiden ersten Oberschwingungen.

Ich möchte nun versuchen, wenigstens für die Grundschiwingung den Einfluß der Dämpfung durch Zeichnungen darzustellen; die letzteren beruhen durchaus auf der genannten Arbeit des Hrn. Abraham, der auch die Bezeichnungen bis auf geringe Abweichungen entlehnt sind.

Die ganze Senderlänge ist $= 2$ gesetzt, der Querschnittsradius $= b$, woraus sich die Größe

$$\varepsilon = \frac{1}{4 \log \text{nat} \frac{2}{b}}$$

berechnet. Als Wert von ε soll dem folgenden $\varepsilon = 0,05$ zugrunde gelegt werden, was einem Verhältnis:

$$\frac{\text{Querschnittsradius}}{\text{ganze Senderlänge}} \sim \frac{1}{150}$$

entsprechen würde, da $\log \text{nat} 150 \sim 5,01$ ist. Das zugehörige Dekrement der Schwingungen ist $\sim 0,6$; stärker gedämpfte Schwingungen dürften in praxi wohl kaum vorkommen.

Aus der Diskussion der von Hrn. Abraham eingeführten Funktion $A(x, y)$ ergeben sich nun folgende Unterschiede zwischen gedämpften und nicht gedämpften Schwingungen:

1) F. Hack, Ann. d. Phys. 14. p. 539 ff. 1904.

2) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 435 ff. 1898.

1. Während bei den ungedämpften Schwingungen die Wellenlänge der Grundschiwingung $\lambda_0 = 4$ ist, gilt für die gedämpften Schwingungen

$$\lambda = 4(1 + c_1 \varepsilon^2), \quad c_1 \sim 5,6.$$

Dementsprechend sind die Perioden der ungedämpften und der gedämpften Schwingung bezüglich:

$$T_0 = \frac{4}{c} \quad \text{und} \quad T = \frac{4}{c} (1 + c_1 \varepsilon^2).$$

2. Bei ungedämpften Schwingungen sind die durch

$$ct = 0, \quad ct = 2, \quad ct = 4 \dots$$

bezeichneten Zeitpunkte „Ruhpunkte“ des Senders; d. h. es gehen vom Sender keine Kraftlinien aus.

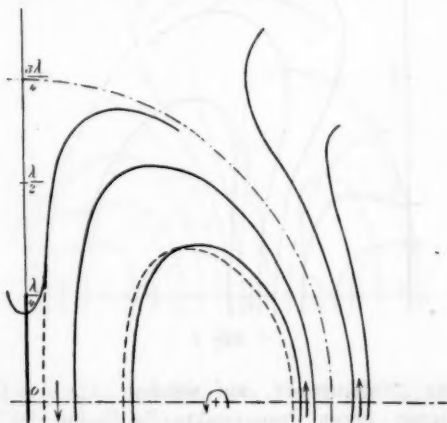


Fig. 1.

Bei gedämpften Schwingungen gibt es keinen Zeitpunkt, für den das letztere streng richtig wäre; indessen finden Augenblicke statt, zu denen vom Sender äußerst wenige Kraftlinien ausgehen; man erhält sie aus

$$t = - \frac{S_1(0) - S_1(1)}{\frac{\pi}{2} \cdot c} \cdot \varepsilon + k \cdot \frac{T}{2},$$

wobei

$$S_1(0) - S_1(1) \sim 2, 3 \quad \text{und} \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

zu setzen ist. Auch diese Zeitpunkte sollen als „Ruhepunkte“ bezeichnet werden.

3. Der Vergleichung sind zugrunde gelegt:

a) eine ungedämpfte Schwingung Π mit der Periode T_0 ,

b) eine gedämpfte Schwingung \mathcal{G} mit der Periode T .

Π und \mathcal{G} sind dargestellt in einem Ruhepunkt und drei weiteren Phasen, die von dem Ruhepunkt um $T_0/8$ bez. $T/8$ abstehen; diese Darstellungsweise bringt wenigstens in der Umgebung des Senders die geringsten Inkonvenienzen mit sich.

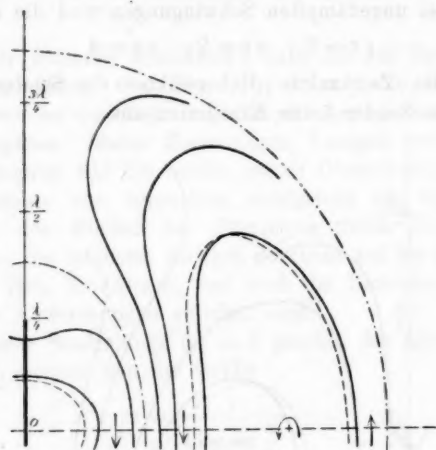


Fig. 2.

4. Die „Nullkurven“, auf welchen $A(x, y) = 0$ ist, sind bei Π Ellipsen, deren Brennpunkte die Enden des Oszillators sind; die großen Halbachsen sind in der die Ruhepunkte darstellenden Zeichnung ungerade Vielfache der halben Senderlänge; schon in mäßiger Entfernung vom Sender können die Ellipsen durch Kreise ersetzt werden.

Bei \mathcal{G} sind die Nullkurven in der Nähe des Senders im Vergleich mit Π etwas nach außen gedrängt, doch beträgt die Abweichung nur etwa 1 Proz. der Wellenlänge, ist deshalb in den Zeichnungen nicht dargestellt. In größerer Entfernung vom Sender hingegen befinden sich die Nullkurven etwas innerhalb der für Π gültigen und nähern sich mit wachsender Ent-

fernung vom Sender asymptotisch der Lage, welche sie bei einer ungedämpften Schwingung u_1 einnehmen würden, die um die Zeit

$$\tau = \frac{S_1(0) - S_1(1)}{\frac{\pi}{2} \cdot c} \cdot \epsilon$$

später einsetzt als u .

Die Abweichung zwischen u und u_1 in der Lage der Nullkurven überschreitet nicht 2 Proz. der Wellenlänge.

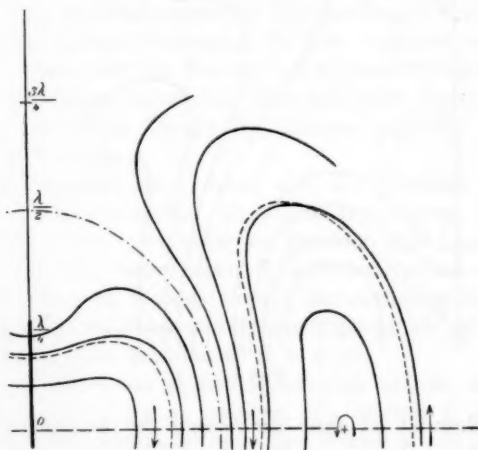


Fig. 3.

5. Im ganzen erleidet die Form der Kraftlinien keine wesentliche Änderung, dagegen treten in der Nähe des Senders Verschiebungen in der Lage auf, die jedoch 5 Proz. der Wellenlänge in keinem praktischen Fall übersteigen werden. Die Verschiebung ist am stärksten kurz vor und nach der Abschnürung einer Kraftlinie; im übrigen macht sie sich am meisten bei denjenigen Linien bemerklich, welche mittleren Werten von $A(x, y)$ entsprechen. Das Weitere ergibt sich aus dem Anblick der Zeichnungen, in welchen

③ durch ausgezogene,

u durch gestrichelte Linien

dargestellt ist; die Nullkurven sind strichpunktiert; wo \mathcal{G} und \mathcal{H} nicht zu unterscheiden waren, ist die Linie ausgezogen.

Mit fortschreitender Entfernung vom Sender geht das Feld von \mathcal{G} asymptotisch in dasjenige von \mathcal{H}_1 über, wenn nur die Form der Kraftlinien in Betracht gezogen wird.

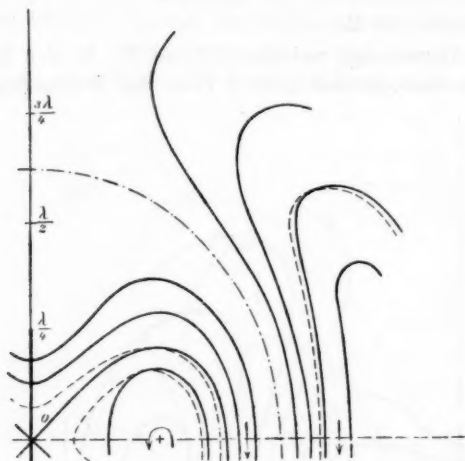


Fig. 4.

Das Resultat ist also: *der Verlauf der Kraftlinien bei gedämpften Schwingungen weicht so wenig von demjenigen bei ungedämpften Schwingungen ab, daß man für alle Zwecke, bei denen es nicht auf die äußerste Genauigkeit ankommt, denjenigen der ungedämpften Schwingungen zugrunde legen kann, so wie er in der früheren Mitteilung geschildert wurde.*

Göppingen (Württemberg), Sept. 1905.

(Eingegangen 18. September 1905.)

13. *Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?*
von A. Einstein.

Die Resultate einer jüngst in diesen Annalen von mir publizierten elektrodynamischen Untersuchung¹⁾ führen zu einer sehr interessanten Folgerung, die hier abgeleitet werden soll.

Ich legte dort die Maxwell-Hertzschen Gleichungen für den leeren Raum nebst dem Maxwellschen Ausdruck für die elektromagnetische Energie des Raumes zugrunde und außerdem das Prinzip:

Die Gesetze, nach denen sich die Zustände der physikalischen Systeme ändern, sind unabhängig davon, auf welches von zwei relativ zueinander in gleichförmiger Parallel-Translationsbewegung befindlichen Koordinatensystemen diese Zustandsänderungen bezogen werden (Relativitätsprinzip).

Gestützt auf diese Grundlagen²⁾ leitete ich unter anderem das nachfolgende Resultat ab (l. c. § 8):

Ein System von ebenen Lichtwellen besitze, auf das Koordinatensystem (x, y, z) bezogen, die Energie l ; die Strahlrichtung (Wellennormale) bilde den Winkel φ mit der x -Achse des Systems. Führt man ein neues, gegen das System (x, y, z) in gleichförmiger Paralleltranslation begriffenes Koordinatensystem (ξ, η, ζ) ein, dessen Ursprung sich mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse bewegt, so besitzt die genannte Lichtmenge — im System (ξ, η, ζ) gemessen — die Energie:

$$l^* = l \frac{1 - \frac{v}{V} \cos \varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

wobei V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Von diesem Resultat machen wir im folgenden Gebrauch.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 891. 1905.

2) Das dort benutzte Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist natürlich in den Maxwellschen Gleichungen enthalten.

Es befinde sich nun im System (x, y, z) ein ruhender Körper, dessen Energie — auf das System (x, y, z) bezogen — E_0 sei. Relativ zu dem wie oben mit der Geschwindigkeit v bewegten System (ξ, η, ζ) sei die Energie des Körpers H_0 .

Dieser Körper sende in einer mit der x -Achse den Winkel φ bildenden Richtung ebene Lichtwellen von der Energie $L/2$ (relativ zu (x, y, z) gemessen) und gleichzeitig eine gleich große Lichtmenge nach der entgegengesetzten Richtung. Hierbei bleibt der Körper in Ruhe in bezug auf das System (x, y, z) . Für diesen Vorgang muß das Energieprinzip gelten und zwar (nach dem Prinzip der Relativität) in bezug auf beide Koordinatensysteme. Nennen wir E_1 bez. H_1 die Energie des Körpers nach der Lichtaussendung relativ zum System (x, y, z) bez. (ξ, η, ζ) gemessen, so erhalten wir mit Benutzung der oben angegebenen Relation:

$$E_0 = E_1 + \left[\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right],$$

$$H_0 = H_1 + \left[\frac{L}{2} \frac{1 - \frac{v}{V} \cos \varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} + \frac{L}{2} \frac{1 + \frac{v}{V} \cos \varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \right]$$

$$= H_1 + \frac{L}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

Durch Subtraktion erhält man aus diesen Gleichungen:

$$(H_0 - E_0) - (H_1 - E_1) = L \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\}.$$

Die beiden in diesem Ausdruck auftretenden Differenzen von der Form $H - E$ haben einfache physikalische Bedeutungen. H und E sind Energiewerte desselben Körpers, bezogen auf zwei relativ zueinander bewegte Koordinatensysteme, wobei der Körper in dem einen System (System (x, y, z)) ruht. Es ist also klar, daß die Differenz $H - E$ sich von der kinetischen Energie K des Körpers in bezug auf das andere System (System (ξ, η, ζ)) nur durch eine additive Konstante C unterscheiden kann, welche von der Wahl der willkürlichen addi-

tiven Konstanten der Energien H und E abhängt. Wir können also setzen:

$$H_0 - E_0 = K_0 + C,$$

$$H_1 - E_1 = K_1 + C,$$

da C sich während der Lichtaussendung nicht ändert. Wir erhalten also:

$$K_0 - K_1 = L \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\}.$$

Die kinetische Energie des Körpers in bezug auf (ξ, η, ζ) nimmt infolge der Lichtaussendung ab, und zwar um einen von den Qualitäten des Körpers unabhängigen Betrag. Die Differenz $K_0 - K_1$ hängt ferner von der Geschwindigkeit ebenso ab wie die kinetische Energie des Elektrons (l. c. § 10).

Unter Vernachlässigung von Größen vierter und höherer Ordnung können wir setzen:

$$K_0 - K_1 = \frac{L}{V^2} \frac{v^2}{2}.$$

Aus dieser Gleichung folgt unmittelbar:

Gibt ein Körper die Energie L in Form von Strahlung ab, so verkleinert sich seine Masse um L/V^2 . Hierbei ist es offenbar unwesentlich, daß die dem Körper entzogene Energie gerade in Energie der Strahlung übergeht, so daß wir zu der allgemeineren Folgerung geführt werden:

Die Masse eines Körpers ist ein Maß für dessen Energieinhalt; ändert sich die Energie um L , so ändert sich die Masse in demselben Sinne um $L/9 \cdot 10^{20}$, wenn die Energie in Erg und die Masse in Grammen gemessen wird.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Körpern, deren Energieinhalt in hohem Maße veränderlich ist (z. B. bei den Radiumsalzen), eine Prüfung der Theorie gelingen wird.

Wenn die Theorie den Tatsachen entspricht, so überträgt die Strahlung Trägheit zwischen den emittierenden und absorbierenden Körpern.

Bern, September 1905.

(Eingegangen 27. September 1905.)

14. *Bemerkungen*
zu Hrn. S. Valentiners Abhandlung:
„Über den maximalen Wirkungsgrad umkehr-
barer Kreisprozesse“¹⁾;
von Arthur Boltzmann.

Hr. S. Valentiner behauptet in genannter Abhandlung ohne Bezugnahme auf den zweiten Hauptsatz einen Beweis des im ersten Absatze ausgesprochenen Satzes zu geben, daß ein beliebiger umkehrbarer Kreisprozeß einen Wirkungsgrad besitzt, der höchstens dem beim Carnotschen Kreisprozeß (bei gleicher höchster und tiefster Temperatur) sich ergebenden gleich ist und es eine gut definierbare Gruppe von umkehrbaren Kreisprozessen gibt, die dasselbe leisten wie der Carnotsche.

Hr. Valentiner bedient sich bei seinem Beweise der ϑ , s -Ebene und setzt voraus, daß in derselben jeder umkehrbare Kreisprozeß durch eine geschlossene Kurve dargestellt wird, damit basiert er aber seinen ganzen Beweis auf die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes, da, wenn dQ/ϑ kein vollständiges Differential wäre, ein Kreisprozeß im allgemeinen durch keine geschlossene Kurve dargestellt würde, wenn man $\int dQ/\vartheta$ als Abszisse und ϑ als Ordinate aufträgt.

Im folgenden transformiert Hr. Valentiner zuerst einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozeß, den er durch eine nach dem freien Raum überall konvexe geschlossene Kurve in der ϑ , s -Ebene darstellt, durch Parallelverschiebung von Flächenstücken. Diese werden durch unendlich viele, unendlich nahe in der Ebene gezogene Isothermen (Parallelen zur Abszissenachse) gebildet. Die Transformation geschieht in der Weise, daß die Flächenstücke auf der gleichen Isotherme vom Schnittpunkte derselben mit einer willkürlich gewählten Adiabate

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 829. 1904.

nach bei allen Isothermen gleicher Richtung abgetragen werden. Die bei diesem neuen Prozeß zugeführte Wärmemenge Q_1' ist, wie Hr. Valentiner sagt, im allgemeinen kleiner als die beim ersten Prozeß zugeführte Wärme Q_1 . Der Wirkungsgrad des neuen Prozesses ist also, da die in Arbeit verwandelte Wärme gleich bleibt, größer als der des ersten.

Vergleicht man nun den Wirkungsgrad des neuen Prozesses mit dem eines Carnotschen, der zwischen denselben extremen Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 arbeitet und bei dem die gleiche Wärmemenge Q_1' wie beim neuen Prozeß zugeführt wird, so rücken die beiden begrenzenden Adiabaten im allgemeinen wieder zusammen, der Wirkungsgrad wird beim Carnotschen Prozeß noch größer.

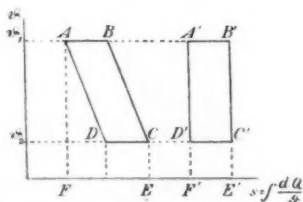
Hr. Valentiner hebt nun den Ausnahmefall hervor, wo sich das transformierte Abbild $A'B'C'D'$ des vorgelegten umkehrbaren Kreisprozesses mit dem des Carnotschen vollkommen deckt, und sagt: Liegt der Ausnahmefall vor, daß $A'B'C'D'$ ein aus Isothermen und Adiabaten gebildetes Rechteck darstellt, so ist der Wirkungsgrad des vorgelegten Prozesses gleich dem des Carnotschen.

Es stelle $ABCD$ (vgl. nebenstehende Figur) das Abbild eines Beispiels eines derartigen Ausnahmekreisprozesses dar. Die beim vorgelegten Kreisprozeß zugeführte Wärmemenge Q_1 wird durch die Fläche $ABCE$

dargestellt; die beim transformierten Kreisprozeß, welcher in diesem Falle ein Carnotscher ist, zugeführte Wärmemenge Q_1' wird durch die Fläche $A'B'E'F'$ dargestellt. Der Wirkungsgrad des transformierten (Carnotschen) Kreisprozesses

$(Q_1' - Q_2)/Q_1'$ ist also größer als der des vorgelegten $(Q_1 - Q_2)/Q_1$, da, wie man ohne weiteres sieht, $Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2$ und $Q_1' < Q_1$ ist.

Es gibt also keinen vom Carnotschen um ein Endliches verschiedenen Kreisprozeß, welcher dasselbe leistet wie der Carnotsche. Denn wenn auch der transformierte Kreisprozeß bereits ein Carnotscher ist, so hat dafür der ursprüngliche



Kreisprozeß, wenn er nicht schon ein Carnotscher ist, immer einen kleineren Wirkungsgrad als der transformierte und daher auch als der Carnotsche Prozeß. Der Wirkungsgrad der von Hrn. Valentiner bezeichneten Ausnahmefälle hat durchaus nicht den Charakter eines Maximums, da man durch kontinuierliche Transformation eines beliebigen Kreisprozesses in einen zwischen denselben Temperaturgrenzen arbeitenden Carnotschen seinen Wirkungsgrad jedesmal kontinuierlich bis zu dem des Carnotschen steigern kann.

Wien, 9. September 1905.

(Eingegangen 11. September 1905.)

Luft.

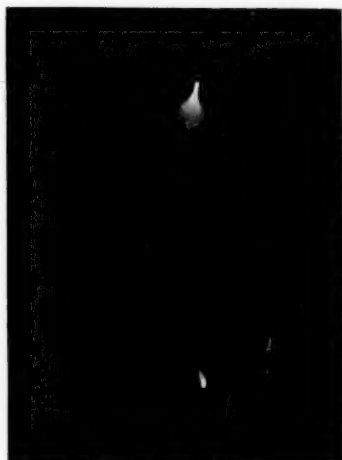


Fig. 2.

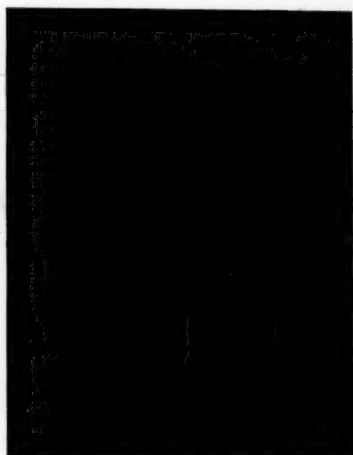


Fig. 3.

Wasserstoff.

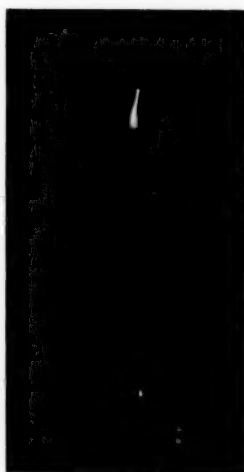


Fig. 6.

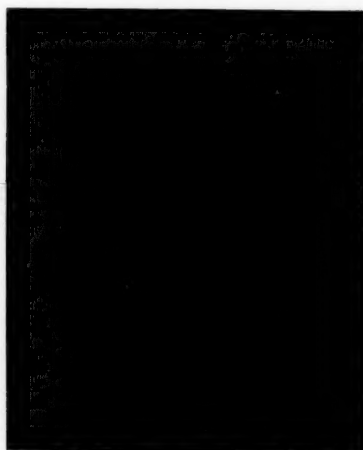


Fig. 7.

W. Voege.

Tafel IV.

Sauerstoff.

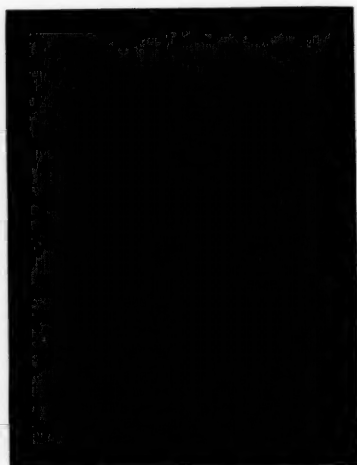


Fig. 4.

Kohlensäure.



Fig. 5.

